



**HAL**  
open science

# Genese des Microstructures et Consequences sur les Proprietes Mecaniques dans les Polymeres Semi-Cristallins Renforces par des Charges Lamellaires

Alexandre Vermogen

► **To cite this version:**

Alexandre Vermogen. Genese des Microstructures et Consequences sur les Proprietes Mecaniques dans les Polymeres Semi-Cristallins Renforces par des Charges Lamellaires. Matériaux. INSA de Lyon, 2006. Français. NNT: . tel-00173869

**HAL Id: tel-00173869**

**<https://theses.hal.science/tel-00173869>**

Submitted on 20 Sep 2007

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

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

Thèse

# Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires

présentée devant  
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir  
le grade de docteur

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Génie des Matériaux : Microstructure, Comportement mécanique, Durabilité

par  
Alexandre VERMOGEN  
Soutenue le 5 octobre 2006 devant la Commission d'examen

**Jury MM.**

---

DUCHET-RUMEAU Jannick, MdC	
FLAT Jean-Jacques, Dr	
HAUDIN Jean-Marc, Professeur	Rapporteur
MARIN Gérard, Professeur	
MASENELLI-VARLOT Karine, MdC	
SEGUELA Roland, Directeur de Recherche	
VAN DAMME, Henry, Professeur	Rapporteur
VIGIER, Gérard, Professeur	Directeur

# Remerciements

Ce travail de thèse a été financé par la région Rhône-Alpes dans le cadre du consortium de recherche POLYLAM-RA. Je remercie Monsieur Jean-François Gérard, sans qui le projet n'aurait pas eu lieu, ainsi que les partenaires industriels de POLYLAM-RA pour la confiance qu'ils m'ont accordée dans la réalisation de ces travaux. Je remercie également Monsieur Jean-Yves Cavallé pour m'avoir accueilli pendant ces trois années au sein du laboratoire GEMPPM.

Je tiens à remercier tous ceux et celles qui ont participé à ce travail :

- **au jour le jour** : un immense merci à Jannick Duchet-Rumeau du LMM ainsi qu'à Karine Masenelli-Varlot et à Gérard Vigier tant pour votre encadrement, la totale disponibilité dont vous avez fait preuve à mon égard, que pour la part d'humanité et de sensibilité que vous avez apportée à ce travail. Vous avez toujours su trouver les mots pour me motiver et même si trois années peuvent paraître longues, en votre compagnie ce fut un régal.

- **pendant le projet** : Marie Laure Milan et Emilie Picard merci pour les heures passées à l'extrudeuse et sur la souffleuse. Je remercie également Eliane Espuche, Roger Gaertner, Guy Massal, Roland Séguéla, Bruno Sixou et Gilbert Thollet pour votre gentillesse, vos conseils et votre précieuse aide pendant cette thèse.

- **pendant les longues heures de bureau** : Adnane, Dan et Etienne pour votre joie, votre bonne humeur et votre amitié les jours avec mais aussi les jours sans.

- **pendant les pauses café** : Agnès, Antonia, Béatrice(s), Benjamin, Catherine, Concetta, Claude, David, Florent, Jenny, Julien, Laurent C, Laurent G, Jean-Marc C, Jean-Marc P, Jérôme, Louise-Anne, Olivier, Patrick, Marianna, Mariamne, Mariette, Mirella, Nga, Raphaël, Renaud, Sandrine(s), ... Pour les personnes que j'aurais oubliées, voici mon mail pour porter une réclamation [avermogen@yahoo.fr](mailto:avermogen@yahoo.fr) (vous pouvez aussi m'envoyer de vos nouvelles)!

- **le jour J** : un merci chaleureux à Monsieur Jean-Marc Haudin et Monsieur Henry Van Damme pour avoir rapporté ce manuscrit ainsi qu'à Monsieur Gérard Marin et Monsieur Jean-Jacques Flat pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.
- **enfin, les soirées, les week-ends et les vacances** : ils n'auraient jamais été aussi heureux si Marion tu n'avais pas été là, présente. Merci à ma famille pour votre soutien quand j'avais besoin de vous.

# Table des matières

Remerciements . . . . .	6
Introduction . . . . .	6
<b>1 Nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires organiques ou in-organiques ?</b>	<b>11</b>
1.1 Effet de taille : du micro au nano . . . . .	13
1.2 Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite . . . . .	18
1.2.1 Structure de la montmorillonite . . . . .	18
1.2.2 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ? . . . . .	19
1.2.3 Quels intérêts dans une matrice thermoplastique semi-cristalline ?	20
1.2.3.1 Morphologie des polymères thermoplastiques semi-cristallins	21
1.2.3.2 Les lamelles cristallines : des renforts lamellaires organiques	22
1.3 Stratégies d'élaboration des nanocomposites thermoplastiques semi-cristallins à renforts lamellaires . . . . .	25
1.3.1 Gestion de l'hydrophilie ou hydrophobie pour mieux disperser . .	25
1.3.1.1 Modification organique de l'argile . . . . .	25
1.3.1.2 Fonctionnalisation de la matrice . . . . .	26
1.3.2 Effet du cisaillement dans le fondu . . . . .	26
1.4 Microstructures des nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires	27
1.4.1 Morphologies classiques des nanocomposites lamellaires . . . . .	27
1.4.2 Morphologies réelles des nanocomposites lamellaires . . . . .	28
1.4.3 Analyse des morphologies . . . . .	29
1.4.3.1 La diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	29
1.4.3.2 La microscopie Électronique à Transmission (MET) . .	31
1.4.3.3 Développements plus récents . . . . .	33
1.5 Propriétés mécaniques des nanocomposites à renforts lamellaires : paramètres clés . . . . .	40
1.5.1 Les paramètres morphologiques . . . . .	40

1.5.2	Les paramètres de texturation de la matrice et orientation des plaquettes d'argile . . . . .	43
1.5.3	Interactions argile - matrice . . . . .	44
1.6	Challenge <i>nano</i> . . . . .	48
<b>2</b>	<b>Matériaux et Techniques Expérimentales</b>	<b>51</b>
2.1	Composants de base . . . . .	53
2.1.1	Les matrices . . . . .	53
2.1.1.1	Le polypropylène . . . . .	53
2.1.1.2	Le polyéthylène . . . . .	54
2.1.1.3	Le polyamide-6 . . . . .	54
2.1.2	Les compatibilisants . . . . .	56
2.1.3	Les argiles . . . . .	57
2.2	Mise en œuvre . . . . .	59
2.2.1	Élaboration des mélanges chargés (compounds) . . . . .	59
2.2.2	Mise en forme des mélanges chargés . . . . .	60
2.2.2.1	Sous forme de films extrudés gonflés . . . . .	60
2.2.2.2	Sous forme de films/plaques pressés . . . . .	62
2.3	Nomenclature des nanocomposites de l'étude . . . . .	63
2.3.1	Nanocomposites à matrice polypropylène . . . . .	63
2.3.2	Nanocomposites à matrice polyéthylène . . . . .	63
2.3.3	Nanocomposites à matrice polyamide 6 . . . . .	64
2.4	Techniques Expérimentales . . . . .	65
2.4.1	Analyse microstructurale . . . . .	65
2.4.1.1	Microscopie Optique . . . . .	65
2.4.1.2	Microscopie Électronique à Transmission . . . . .	65
2.4.1.3	Microscopie Électronique à Balayage et à Pression Contrôlée . . . . .	66
2.4.1.4	Diffusion/Diffraction des Rayons X . . . . .	68
2.4.1.5	Analyse Enthalpique Différentielle ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ) . . . . .	72
2.4.2	Caractérisation mécanique . . . . .	73
2.4.2.1	Analyse Mécanique Dynamique . . . . .	73
2.4.2.2	Traction Uniaxiale . . . . .	75

<b>3</b>	<b>Caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion par analyse d'images ?</b>	<b>77</b>
3.1	Caractérisation de la dispersion par analyses d'images? . . . . .	78
3.1.1	Développements récents . . . . .	78
3.1.2	À quelles échelles? . . . . .	79
3.1.3	Et quels paramètres? . . . . .	80
3.1.3.1	Paramètres morphologiques . . . . .	80
3.1.3.2	Paramètres de dispersion . . . . .	80
3.2	Méthodologie adoptée . . . . .	82
3.2.1	Description de la méthodologie développée . . . . .	82
3.2.2	Exemple de traitement statistique des données . . . . .	86
3.3	Illustration de l'analyse d'images sur des nanocomposites à morphologie différente . . . . .	88
3.3.1	Observation par microscopie optique . . . . .	88
3.3.2	Observation par microscopie électronique à transmission . . . . .	89
3.3.3	Résultats de l'analyse d'images . . . . .	90
3.4	Conclusion . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Validation de la méthodologie</b>	<b>95</b>
4.1	Influence du procédé de mise en œuvre sur la dispersion de l'argile . . . . .	96
4.1.1	Analyse de la dispersion par diffraction des rayons X . . . . .	98
4.1.2	Observations par microscopie optique . . . . .	99
4.1.3	Observations par microscopie électronique à transmission . . . . .	99
4.1.4	Comparaison des morphologies par analyse d'images . . . . .	101
4.1.4.1	Analyse des amas de taille micronique . . . . .	102
4.1.4.2	Analyse des amas de taille nano . . . . .	103
4.1.4.3	Scénario de délamination . . . . .	103
4.1.4.4	Analyse des autres paramètres extraits de l'analyse d'images	104
4.2	Validation des paramètres expérimentaux . . . . .	107
4.2.1	Paramètres morphologiques . . . . .	107
4.2.1.1	Détermination de la longueur des particules . . . . .	107
4.2.1.2	Détermination de l'épaisseur des particules . . . . .	113
4.2.2	Paramètres de dispersion . . . . .	120
4.2.2.1	Densité de particule . . . . .	121
4.2.2.2	Le taux d'amas immiscibles . . . . .	122

4.3	Conclusion sur la caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion de nanocomposites à renforts lamellaires : les paramètres pertinents . . .	124
<b>5</b>	<b>Identification des paramètres pertinents sur les propriétés mécaniques</b>	<b>127</b>
5.1	Étude des nanocomposites à matrice polyamide6 . . . . .	129
5.1.1	Morphologie et dispersion . . . . .	129
5.1.2	Identification des phases en présence . . . . .	132
5.1.3	Orientation des particules d'argile . . . . .	133
5.1.4	Texture cristalline . . . . .	135
5.1.5	Propriétés mécaniques . . . . .	140
5.2	Étude des nanocomposites à matrice polyéthylène . . . . .	143
5.2.1	Effet de la mise en forme . . . . .	143
5.2.1.1	Morphologie et dispersion . . . . .	144
5.2.1.2	Texture cristalline et orientation des particules d'argile .	146
5.2.1.3	Étude des propriétés mécaniques . . . . .	152
5.2.2	Effet du taux de renfort . . . . .	156
5.2.2.1	Morphologie et dispersion . . . . .	156
5.2.2.2	Texture cristalline et orientation des particules d'argile .	158
5.2.2.3	Propriétés mécaniques . . . . .	161
5.2.2.4	Analyse des relations microstructure - propriétés . . . . .	166
5.3	Analyse des interactions renfort - matrice . . . . .	168
5.3.1	Analyse du renforcement effectif . . . . .	169
5.3.2	Par analyse du module de conservation à l'état caoutchoutique par DMA . . . . .	170
5.3.2.1	Description des courbes DMA . . . . .	170
5.3.2.2	Analyse des résultats . . . . .	172
5.3.3	Conclusion sur l'influence des interactions plaquettes - matrice . .	174
5.3.3.1	Analogie avec les modèles de Reuss et Voigt . . . . .	174
5.3.3.2	Approche par éléments finis . . . . .	175
5.4	Conclusion . . . . .	180
<b>6</b>	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>183</b>



# Introduction

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré.

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille sub-micronique, les nanocomposites [1–9]. La spécificité des *nouvelles* particules utilisées réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Parmi les nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation comme les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatique. Aujourd'hui, les enjeux économiques de développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc.. Ainsi, selon des prévisions établies en 2004, l'impact économique mondial des biens et des services liés aux nanocomposites devrait atteindre 340 M€ par an en 2010 [10].

*" Que l'essai se transforme ou pas est une question dont la réponse dépend beaucoup des recettes de préparation. Pourra-t-on en trouver dont le coût sera faible ? Si oui, les nanomatériaux pourraient envahir tous les secteurs industriels. " [11]*

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à matrice semi-cristalline (polyamide et polyéthylène), renforcée par des charges lamellaires, de type montmorillonite. En effet, la montmorillonite présente la particularité d'avoir de très grandes surfaces d'échange, plus de 700  $m^2$  de surface créée dans le cas optimal (feuillet d'argile exfolié dans la matrice), qui vont permettre entre autres, des phénomènes de couplage matrice-feuillets d'argile, de nucléation préférentielle de phase

cristalline. A ce titre, de nombreuses améliorations des propriétés mécaniques, thermiques, barrière, électriques, ..., sont référencées dans la littérature [2, 7].

Étant donné les enjeux et les retombées économiques possibles soulevés ces dernières années par les nanocomposites, de nombreux partenaires industriels français, plus particulièrement rhône-alpins, ont senti la nécessité de regrouper et de coordonner leur action dans le domaine des nanocomposites thermoplastiques à renforts lamellaires sous la forme d'un consortium de recherche, POLYLAM-RA.

Pour atteindre leur objectif, axé essentiellement sur le développement de nouveaux matériaux barrière pour l'emballage alimentaire, trois grands axes de recherches génériques ont été mis en avant :

- l'élaboration de granulés maîtres à charges lamellaires ainsi que le suivi et la compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu. Ce travail de doctorat a été réalisé par Marie-Laure Milan au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires - UMR 5627, de l'INSA de Lyon [12].
- la caractérisation fine des morphologies de nanocomposites à renforts lamellaires en relation avec leurs comportements mécanique et thermique.
- l'étude et la modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires visant à optimiser les propriétés barrière. Ce travail de doctorat a été réalisé par Émilie Picard au Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux - UMR 5627, de l'Université Claude Bernard [13].

Leur challenge demeure la maîtrise des différents paramètres clés de la mise en œuvre et de la formulation (ex : profil de vis, temps, température, type de charge, traitement, ...), dans le but de contrôler la morphologie, l'homogénéité d'exfoliation des feuillets d'argile, etc. , pour finalement satisfaire à de nouveaux cahiers des charges et élargir le champ d'application des polymères. La complexité de cette tâche réside dans l'acquisition d'informations les plus fines possibles sur la morphologie cristalline et l'organisation des feuillets dans la matrice, et, par conséquent, le développement d'outils et de techniques de caractérisation spécifiques aux nanocomposites à renforts lamellaires.

La caractérisation fine des morphologies de nanocomposites à renforts lamellaires en relation avec leurs comportements mécanique est la partie traitée dans ce mémoire de thèse. Les objectifs que nous nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de six chapitres.

Dans un premier chapitre, une revue bibliographique sur les nanocomposites à renforts lamellaires est effectuée. Celle-ci permet de mettre en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau. Il s'agit également de décrire les morphologies variées et les paramètres influençant les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des matériaux étudiés, à leur mise en œuvre et aux techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

Nous proposons dans le chapitre 3 une méthodologie par analyse d'images de clichés de microscopie électronique à transmission pour caractériser la morphologie des nanocomposites à renforts lamellaires. En effet, la première remarque qui peut être appréhendée aujourd'hui lorsque l'on caractérise la morphologie des nanocomposites à renforts lamellaires, est que les techniques utilisées ne sont pas adaptées à la caractérisation de ces systèmes. Entre autres, l'approche de la morphologie par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission est incomplète comme nous le verrons dans le chapitre 1. Les résultats obtenus avec cette méthodologie par analyse d'images permettent de dégager des paramètres morphologiques et de dispersion spécifiques aux nanocomposites.

Dans le chapitre 4 les paramètres morphologiques et de dispersion issus de la méthodologie d'analyse d'images sont confrontés aux résultats obtenus avec d'autres techniques expérimentales.

Le cinquième chapitre fait état de l'importance relative de l'état de dispersion, de la texture et des interactions renfort-matrice sur les propriétés mécaniques de nanocomposites. En effet, une seconde critique peut être émise lorsque l'on caractérise cette fois-ci les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires, le plus souvent, l'analyse de celles-ci prend peu en compte ces paramètres. Dans ce chapitre, différents paramètres ont été étudiés comme le taux de renfort, la texture cristalline et les interactions renfort - matrice en rapport aux propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polyamide et polyéthylène.

Dans un dernier chapitre, la conclusion générale et les différentes perspectives que l'on peut donner à ce travail, sont exposées.



# Chapitre 1

## Nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires organiques ou inorganiques ?

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Effet de taille : du micro au nano . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>1.2</b>	<b>Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite</b>	<b>18</b>
1.2.1	Structure de la montmorillonite . . . . .	18
1.2.2	La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ? . .	19
1.2.3	Quels intérêts dans une matrice thermoplastique semi-cristalline ?	20
1.2.3.1	Morphologie des polymères thermoplastiques semi-cristallins . . . . .	21
1.2.3.2	Les lamelles cristallines : des renforts lamellaires organiques . . . . .	22
<b>1.3</b>	<b>Stratégies d'élaboration des nanocomposites thermoplastiques semi-cristallins à renforts lamellaires . . . . .</b>	<b>25</b>
1.3.1	Gestion de l'hydrophilie ou hydrophobie pour mieux disperser	25
1.3.1.1	Modification organique de l'argile . . . . .	25
1.3.1.2	Fonctionnalisation de la matrice . . . . .	26
1.3.2	Effet du cisaillement dans le fondu . . . . .	26
<b>1.4</b>	<b>Microstructures des nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires . . . . .</b>	<b>27</b>
1.4.1	Morphologies classiques des nanocomposites lamellaires . .	27

**Chapitre 1. Nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires  
12 organiques ou inorganiques ?**

---

1.4.2	Morphologies réelles des nanocomposites lamellaires . . . . .	28
1.4.3	Analyse des morphologies . . . . .	29
1.4.3.1	La diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	29
1.4.3.2	La microscopie Électronique à Transmission (MET)	31
1.4.3.3	Développements plus récents . . . . .	33
<b>1.5</b>	<b>Propriétés mécaniques des nanocomposites à renforts lamellaires : paramètres clés . . . . .</b>	<b>40</b>
1.5.1	Les paramètres morphologiques . . . . .	40
1.5.2	Les paramètres de texturation de la matrice et orientation des plaquettes d'argile . . . . .	43
1.5.3	Interactions argile - matrice . . . . .	44
<b>1.6</b>	<b>Challenge <i>nano</i> . . . . .</b>	<b>48</b>

---

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter, à travers une revue bibliographique, les nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires. Dans un premier temps, il s'agira d'introduire conceptuellement les nanocomposites en décrivant les intérêts de cette classe de matériau. Parmi les différents types de charge, un accent sera mis sur les charges lamellaires, objet de cette étude. Il s'agira de donner plus précisément dans cette seconde partie, la nature, la structure et les propriétés du renfort dans les nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires. Dans une troisième partie, nous décrirons les différentes stratégies d'élaboration et d'optimisation des nanocomposites lamellaires. Puis, une quatrième partie sera consacrée à l'analyse des morphologies des nanocomposites à renforts lamellaires. Cela nous permettra de mieux appréhender, dans une dernière partie, les paramètres clés régissant leurs propriétés thermo-mécaniques.

## 1.1 Effet de taille : du micro au nano

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente plusieurs avantages directs comparés aux charges microniques classiques.

Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le **coût global de revient** d'un nanocomposite diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes.

Ensuite, la **taille du renfort** rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nanocharges permet également la **combinaison d'un faible poids avec de hautes performances**. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges (cf. Tableau 1.1) confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes [14] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique (cf. Figure 1.1).

Lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géo-

## Chapitre 1. Nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires 14 organiques ou inorganiques ?

Tableau 1.1 – Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques [15].

Géométrie	Renfort	Dimensions caractéristiques	Facteur de forme (L/ $\phi$ , L/e)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7-12
	Silice pyrogénée	$\phi=5-40$ nm		50-400
Tubulaire	Nanotube de carbone	$\phi=1-50$ nm L=10-100 $\mu$ m	>1000	100-400
Lamellaire	Talc	L=1-20 $\mu$ m	5-20	2-35
	Montmorillonite	L=0.6-1 $\mu$ m	600-1000	700-800

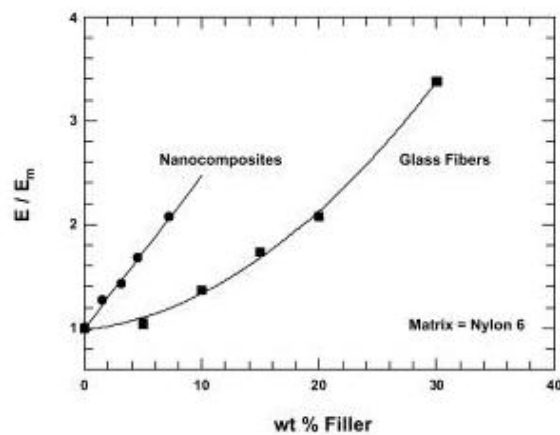


FIG. 1.1 – Comparaison du renforcement à température ambiante d’une matrice nylon 6 par de la montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [14].

métriques (taille, distribution du renfort, ...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d’interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite.

Pour les renforts de taille micronique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seules la géométrie du renfort et les affinités qu’il aura avec la matrice influenceront les propriétés du microcomposite.

Au contraire, il sera difficile de faire abstraction des **paramètres moléculaires de la matrice** dans le cas de renforts nanométriques. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nanorenfort, ..., vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites [16]. De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les **interactions inter particules** seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite.



De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une **augmentation de leur surface spécifique** (cf. Tableau 1.1). Par exemple, à même pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort micronique classique comme le talc. De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- être **réactives vis-à-vis de la matrice**, et ainsi participer à sa polymérisation, comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone [17].
- avoir un **effet nucléant** et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines [3, 18].
- provoquer la **formation de liaisons covalentes** à l'interface. Par exemple, Sun a montré que des nanotubes fonctionnalisés par des esters avaient la possibilité de former des groupements amides avec des milieux aminés comme les protéines [19].

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la **formation d'une troisième phase** dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée **interphase** [20–23]. Par la suite, une description plus précise de l'impact de cette troisième phase sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites sera donnée. Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles (<5%) [2–4, 7, 24]. On peut se demander quel(s) paramètre(s) microstructural (aux) est (sont) à l'origine de ces améliorations.

Pour certains nano-renforts, à grande surface spécifique, le **volume** de l'interphase va très vite devenir **non négligeable** par rapport à celui de la matrice. Par exemple, dans le cas d'une matrice élastomère renforcée avec 12,5% en poids de noir de carbone ( $\phi = 30\text{nm}$ ), Wong [20] évalue le volume de l'interphase à 30% en poids de la matrice<sup>1</sup>. Par conséquent, dans l'hypothèse de la **formation d'une interphase continue**, ou non, les propriétés macroscopiques du nanocomposite devraient être rapidement contrôlées par les propriétés de cette dernière. En pratique, deux synergies extrêmes entre les nanocharges et

---

<sup>1</sup>Remarque : avec des particules sphériques de diamètre 10  $\mu\text{m}$ , le volume de l'interphase ne serait que de 0,3% [3].

la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains nanocomposites [4, 22, 25–27] :

- **Faible synergie ou interphase molle.** De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a sorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc.), diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.
- **Forte synergie ou interphase rigide.** L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement *local* plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase [2, 7, 20, 28]. Ainsi, de nombreux travaux ont montré une relation entre la diminution de la mobilité locale des chaînes macromoléculaires au voisinage de la charge et une augmentation de la résistance thermique des nanocomposites [21, 24, 29, 30].

Enfin, les **propriétés variées des renforts** (module élastique, stabilité thermique, etc...) et leur **géométrie** (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le **développement de matériaux multifonctionnels** promettant des combinaisons infinies des propriétés. Par exemple, l'insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin par exemple de minimiser le retrait de la matrice. À l'inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d'obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité (ex : amélioration des propriétés choc). De même, le **facteur de forme** élevé de certains renforts permet également d'améliorer les propriétés barrière aux gaz de films ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) et représente une alternative aux emballages multicouches. Ainsi, dans l'industrie alimentaire, l'extrusion multicouche de matériaux barrière est remplacée par de l'extrusion monocouche, procédé économe en matières premières et plus écologique car les matériaux obtenus sont plus facilement recyclables.

Dans la suite de ce travail, nous nous concentrerons plus précisément sur les nanocomposites thermoplastiques semi-cristallins à renforts lamellaires. Nous décrirons plus particulièrement la structure et les propriétés de renfort type montmorillonite. Cela nous

permettra, par la suite, de mieux appréhender la connaissance de la microstructure globale du nanocomposite, ainsi que la compréhension de leurs propriétés macroscopiques.

## 1.2 Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite

À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [2, 7]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : 1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique,  $Si_4O_{10}Al_{(2-x)}^{3+}Mg_x^{2+}(OH)_2$ , dépend du gisement dont elle a été extraite.

### 1.2.1 Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat, comme schématisé sur la figure 1.2 [9].

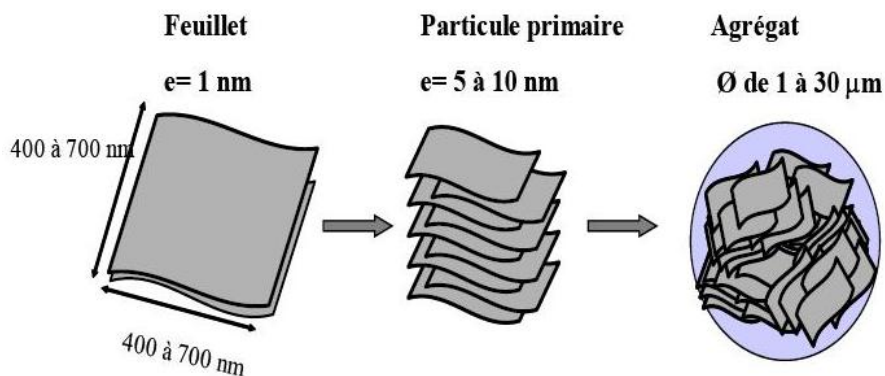


FIG. 1.2 – Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

La **structure élémentaire des feuillets** de phyllosilicates 2 :1 est représentée sur la Figure 1.3. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple  $Al^{3+}$  sera remplacé par  $Mg^{2+}$ . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (cf. Figure 1.3). Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à

## 1.2. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite 19

la montmorillonite *naturelle* un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

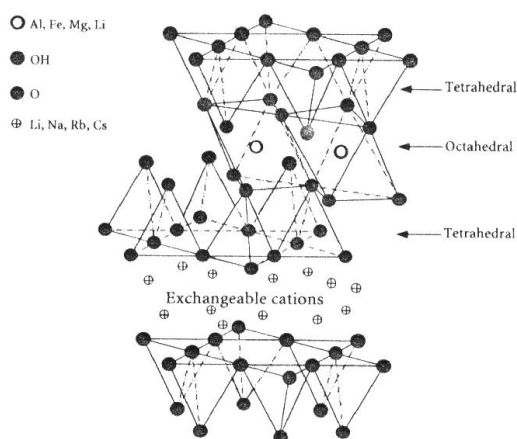


FIG. 1.3 – Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [2].

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une **particule primaire** [31]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillelet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic,  $d_{001}$ , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires.

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30  $\mu\text{m}$ ), encore appelés **agrégats**. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

### 1.2.2 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement de polymères, et ce, pour plusieurs raisons :

- avec une épaisseur faible (7 Å pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé [2, 7].

- les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite (cf. Tableau 1.1) conjuguées à un module d'Young élevé (typiquement 170 GPa [32, 33]) permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, Fornes [14] a montré qu'il fallait 2 fois plus de pourcentage massique de fibre de verre que de montmorillonite modifiée organiquement pour un même niveau de renforcement du module élastique (cf. Figure 1.1).
- un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrière aux gaz [13].
- leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [2, 7, 34].

De plus, dans ce travail, les matrices utilisées pour la réalisation des nanocomposites sont des matrices thermoplastiques semi-cristallines. De nombreux travaux montrent que l'utilisation d'une matrice semi-cristalline permet d'amplifier l'amélioration apportée par la charge lamellaire, si la cristallinité de la matrice est modifiée (taux de cristallinité, nature des phases, texture) [3, 18, 23, 35]. Nous allons voir dans cette partie, dans quelle mesure les cristallites de polymère peuvent également jouer un rôle dans le renforcement des nanocomposites semi-cristallins.

### 1.2.3 Quels intérêts dans une matrice thermoplastique semi-cristalline ?

Les thermoplastiques sont de très loin les polymères les plus utilisés depuis une cinquantaine d'années. Contrairement aux polymères thermodurcissables, ils présentent des structures variant de l'amorphe au semi-cristallin, en fonction de la nature du motif de constitution et des conditions de transformation pendant leur mise en forme [36–38]. Enfin, ils présentent l'avantage, comparé aux thermodurcissables, d'être recyclables.

Parmi les très nombreux articles traitant des nanocomposites à matrice polymère semi-cristallines et à renfort de montmorillonite, nous nous focaliserons donc principalement sur ceux utilisant les polyoléfines ou le polyamide-6.

## 1.2. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite 21

### 1.2.3.1 Morphologie des polymères thermoplastiques semi-cristallins

Les thermoplastiques semi-cristallins sont caractérisés par l'existence d'un ordre à grande distance. La description complète d'un système semi-cristallin passe par la considération de l'organisation à différents niveaux d'échelles de l'angström au micron [39, 40] (cf. Figure 1.4).

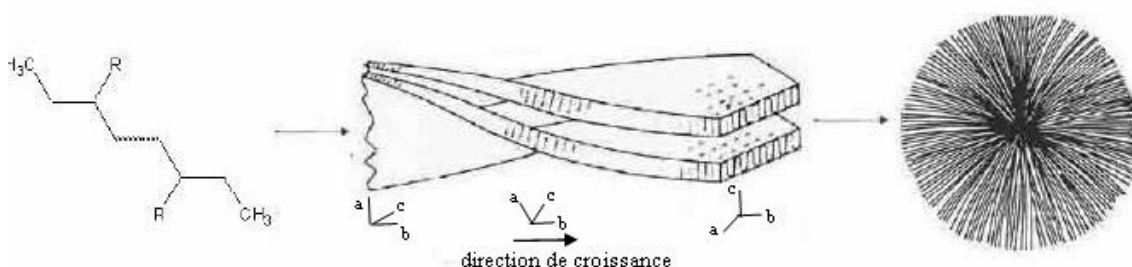


FIG. 1.4 – Différentes échelles d'organisation d'un polymère semi-cristallin : de la conformation des chaînes macromoléculaires, aux lamelles cristallines, à l'hyperstructure sphérolitique [41].

L'échelle de quelques angström correspond à l'arrangement conformationnel des chaînes (zig-zag, hélice) dans les phases amorphe et cristalline.

De plus, dans la phase cristalline, dans des conditions quiescentes<sup>2</sup> de cristallisation, les chaînes vont adopter une conformation régulière et vont s'organiser de façon ordonnée et compacte. Le plus répandu de ces arrangements est la lamelle cristalline, modèle à chaînes repliées (cf. Figure 1.5). L'épaisseur d'une lamelle varie typiquement de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres, soit quelques dizaines de motifs de monomères.

Ensuite, l'empilement régulier de lamelles cristallines et de couches amorphes, d'épaisseurs respectives  $l_c$  et  $l_a$ , peut s'organiser en superstructure sphérolitique, suite à la croissance cristalline radiale à partir du centre de nucléation. Il a été montré que la température de cristallisation et la nature de l'agent de nucléation influençaient la taille des sphérolites et les changements morphologiques dans les sphérolites [41, 43].

La superstructure sphérolitique n'est pas la seule organisation des cristallites à grande échelle. Entre autres, dans des conditions de cristallisation sous contrainte, comme lors de la mise en forme par extrusion gonflage (cf. Partie 2.2.2.1), les chaînes peuvent s'organiser en morphologie *shish-kebab*, dans laquelle la partie *shish* représente des fibrilles

<sup>2</sup>cristallisation lente et sans contrainte

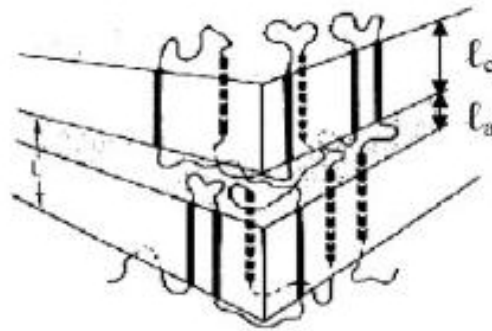


FIG. 1.5 – Exemple d'arrangement des chaînes macromoléculaires en lamelles cristallines : modèle à chaînes repliées [42].

de chaînes étirées et les parties *kebab* représentent des lamelles à chaînes repliées [44]. La figure 1.6 illustre un exemple d'organisation des cristallites en morphologie lamellaire à chaînes étirées dans des films de polyéthylène haute densité extrudés gonflés [45]. La phase claire correspond aux lamelles cristallines. En fonction des conditions de refroidissement, l'orientation des lamelles cristallines peut être modifiée, les propriétés des films également.

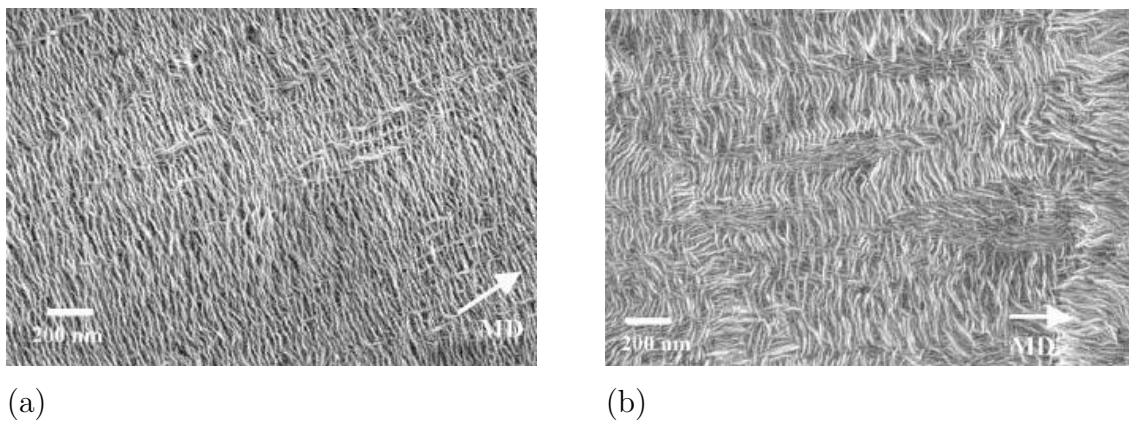


FIG. 1.6 – Exemple d'organisation en morphologie lamellaire d'un polyethylene haute densité (a) lamelles mono-orientées, (b) lamelles bi-orientées (FESEM) [45].

### 1.2.3.2 Les lamelles cristallines : des renforts lamellaires organiques

Les lamelles cristallines dans les polymères thermoplastiques semi-cristallins peuvent être assimilés à des *nano*-renforts lamellaires, pour plusieurs raisons :



## 1.2. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite 23

- **leur forme** : la phase cristalline est constituée de lamelles dominantes (formées en premier) qui se multiplient grâce à des branchements répétés en lamelles secondaires (formées ultérieurement). La croissance simultanée de plusieurs lamelles cristallines séparées par la phase amorphe (entre 2 lamelles consécutives cf. Figure 1.5), se fait sous la **forme de rubans**. La direction de croissance des lamelles cristallines est selon la plus grande direction du ruban (c.f. Figure 1.4). L'axe des chaînes est, lui, orienté selon la direction de périodicité des lamelles, soit perpendiculairement à la surface du ruban.
- **leur facteur de forme** : dans des sphérolites de polyéthylène ou de polyamide, les lamelles cristallines peuvent croître jusqu'à plusieurs dizaines de microns pour des épaisseurs ( $l_c$ ) souvent voisines respectivement de 15-20 nm et 3-4 nm [37, 42, 46, 47]. Les lamelles cristallines présentent donc des **facteurs de forme élevés** (longueur sur épaisseur des cristallites) compris entre 100 et 1000.
- **leurs propriétés élastiques** : les propriétés élastiques des cristallites, bien que difficiles à déterminer avec précision, sont anisotropes. En outre, selon la direction perpendiculaire à l'axe des chaînes le module des cristallites est faible étant donné que seules les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène s'exerçant entre les chaînes macromoléculaires sont sollicitées. En contrepartie, selon l'axe des chaînes, les liaisons covalentes assurent aux cristallites une élasticité comparable à celles de métaux dans le cas d'arrangement parfait des chaînes cristallines dans les lamelles. Par exemple, Smith a estimé le module élastique de cristallites pour des films de polyéthylène de haute masse molaire ultra-étirés ( $\varepsilon = 13000\%$ ) à 150 GPa [48]. Holliday [49] mesure un module de 120 GPa pour des fibres de polyéthylène à haut degré d'orientation. Dasgupta [50], de même, a proposé des valeurs théoriques de module, respectivement de 235 GPa et 132 GPa, pour les phases cristallines,  $\alpha$  et  $\gamma$  du polyamide.

En réalité, l'empaquement des chaînes et leur orientation dans les cristallites ne sont pas aussi parfaits que dans les cas décrits précédemment. Celui-ci est limité par la présence d'irrégularités sur les chaînes du polymère (ex : ramification) qui vont empêcher leur repliement *total* en lamelles pendant la cristallisation. En conséquence, le module élastique des cristallites est moins élevé. Une valeur moyenne extrapolée par Krigas pour un ensemble de cristallites 100% cristallines est de 7 GPa [51–53]. Cela reste relativement élevé en comparaison avec le module de la phase amorphe, de l'ordre de quelques GPa pour  $T < T_g$  et de quelques MPa et  $T > T_g$ .

Ainsi, dans les polymères semi-cristallins, l'alternance périodique des lamelles cristallines et des couches amorphes peut être comparée à la structure d'un nanocomposite à fort taux de renforts organiques<sup>3</sup> (c.f. Figure 1.6), dans lequel les lamelles cristallines seraient assimilées à des renforts lamellaires rigides et à haut facteur de forme. La phase amorphe, elle, serait assimilée à la phase continue (matrice).

Enfin, associés à des renforts lamellaires inorganiques, les polymères semi-cristallins devraient voir leurs propriétés grandement améliorées. Ces dernières devraient être d'autant améliorées que l'introduction de quelques pourcents de montmorillonite permet de jouer favorablement sur la cristallinité de la matrice (nature des phases, taux de cristallinité, texture cristalline) et sur la nature de l'interphase (rigide ou molle).

---

<sup>3</sup>typiquement 40% pour un polyamide et 70% pour un polyéthylène de haute densité

## 1.3 Stratégies d'élaboration des nanocomposites thermoplastiques semi-cristallins à renforts lamellaires

Afin de bénéficier pleinement des avantages de la montmorillonite et des cristallites, il est nécessaire de contrôler :

- la dispersion des feuillets au sein de la matrice, *via* l'exfoliation des amas d'argile en feuillets individuels (cf. Partie 1.4.1), ceci dans le but d'augmenter la surface spécifique,
- les interactions entre les charges et la matrice *via* la création d'une interphase rigide.

Or, la substitution isomorphe (cf. Figure 1.3), rend la montmorillonite très hydrophile, ce qui rend par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile, en particulier quand elle est hydrophobe.

Aujourd'hui, plusieurs stratégies, par voies chimie et/ou mécanique, sont utilisées pour générer de grandes surfaces spécifiques et des bonnes interactions. Une première étape pour créer des interactions favorables des feuillets d'argile avec la matrice consiste à modifier organiquement l'argile pour pouvoir la rendre compatible avec la matrice.

### 1.3.1 Gestion de l'hydrophilie ou hydrophobie pour mieux disperser

#### 1.3.1.1 Modification organique de l'argile

En règle générale, pour améliorer la compatibilité de la montmorillonite avec le polymère, deux voies de modification chimique de l'argile sont utilisées :

- **l'échange des cations** présents dans l'espace interfoliaire par des tensioactifs minimise l'énergie de surface des feuillets et rend l'argile compatible avec une matrice polymère [5, 12, 54–58]. Les substituants les plus utilisés pour modifier les interactions électrostatiques et la distance entre feuillets sont des ions type alkyl ammonium quaternaire. La compatibilisation de la montmorillonite dépend à la fois de la capacité d'échange de la montmorillonite, de sa densité de charge, de la nature du cation compensateur, de celle de l'ion intercalé ainsi que des conditions de modifications.
- **le greffage d'organosilanes** sur la tranche des feuillets est une autre voie pour modifier les propriétés de surface de l'argile [12, 54, 59, 60]. Plus spécifiquement, la

nature et la structure chimique des organosilanes utilisés pour le greffage moduleront le couplage entre les plaquettes et la matrice et amélioreront l'état de dispersion.

#### 1.3.1.2 Fonctionnalisation de la matrice

Pour améliorer la dispersion de l'argile dans la matrice on peut également *polariser* cette dernière.

En effet, de nombreux travaux ont montré que la présence de groupements polaires sur les chaînes macromoléculaires de la matrice améliorerait la dispersion de l'argile. On peut ainsi se référer aux travaux de Kojima [1], et aussi à bien d'autres travaux [14, 24, 35, 61–63], qui montrent que les feuillets d'argile se dispersent généralement très bien dans une matrice polaire comme le polyamide.

Au contraire, dans le cas de matrices apolaires, comme le polyéthylène ou le polypropylène, les interactions avec les amas d'argile sont moins bonnes. Il est alors nécessaire d'introduire un polymère fonctionnalisé, avec des fonctions polaires, pour améliorer la compatibilité avec l'argile [2, 7, 9, 30, 64]. Dans le cas des matrices polyoléfiniques, la compatibilisation est souvent assurée par la modification organique par greffage d'anhydride maléique de la matrice. Ces groupements anhydrides maléiques seront susceptibles d'interagir avec l'argile (liaisons covalentes ou hydrogène, interactions dipôle/dipôle ou acide/base) pendant la mise en œuvre.

#### 1.3.2 Effet du cisaillement dans le fondu

La dispersion de l'argile peut aussi être contrôlée lors de la mise en œuvre d'une façon mécanique en appliquant des contraintes de cisaillement. Par exemple, lors d'une mise en œuvre par voie fondu, Dennis [61] identifie différents niveaux de dispersion de l'argile en ajustant le temps et l'intensité des contraintes de cisaillement pendant l'extrusion des nanocomposites. Il indique également que le couplage chimique/mécanique est indispensable dans certains systèmes pour atteindre une bonne dispersion.

## 1.4 Microstructures des nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires

L'introduction de charges lamellaires dans une matrice polymère engendrent différentes morphologies [2, 7]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration de nanocomposites polymère-montmorillonite (solution, solvant, fondu), aux conditions de mise en œuvre (ex en voie fondu : température, profil de cisaillement, etc.), et à la nature des interactions physico-chimiques (nature de la matrice et de la charge, traitements de fonctionnalisation et de modification organique).

### 1.4.1 Morphologies classiques des nanocomposites lamellaires

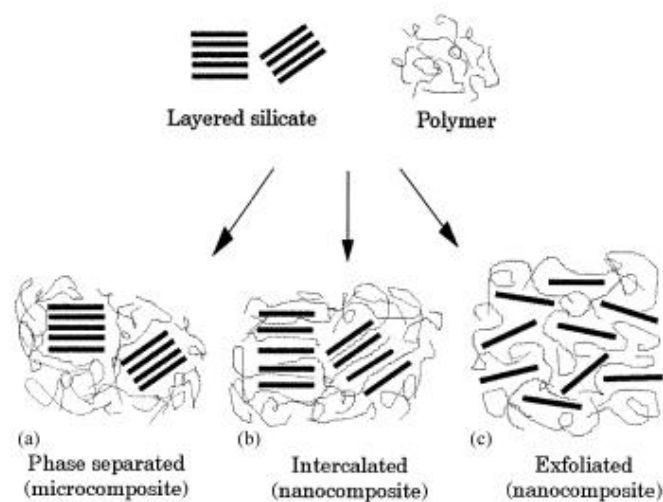


FIG. 1.7 – Structures classiques de nanocomposites polymère/argile : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [2, 7].

Trois cas schématiques d'organisation des plaquettes de montmorillonite dans la matrice polymère sont distingués dans la littérature (cf. Figure 1.7) :

- Dans le cas de faibles interactions entre les plaquettes et la matrice, ou de mauvaises conditions de cisaillement, les amas d'argile restent agrégés dans la matrice polymère. Ils forment une phase immiscible. On parle de microstructure à **phase séparée**, système équivalent à un microcomposite traditionnel talc-polymère.

- Lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère ont pu s'immiscer dans l'espace interfoliaire, la microstructure est qualifiée d'**intercalée**. La structure initiale sous forme d'amas de feuillets de montmorillonite n'a pas été détruite.
- Enfin, lorsque les amas d'argile ont été complètement délaminés et dispersés en feuillets unitaires dans la matrice, la microstructure est décrite comme **exfoliée**.

### 1.4.2 Morphologies réelles des nanocomposites lamellaires

A ces morphologies bien identifiées peuvent s'ajouter d'autres morphologies plus complexes, mais peu prises en compte dans la littérature [7, 61, 65–68].

Par exemple, en considérant l'orientation des amas d'argile et leur échelle de dispersion dans la matrice, Lebaron [65] rend compte de l'ordre et du désordre de la microstructure à plus grande échelle (cf. Figure 1.8). Il définit des microstructures **exfoliées ordonnées** et **exfoliées désordonnées**.

De même, Ray [7] propose dans sa revue, une structure **intercalée-floculée** dans laquelle les particules primaires floculent grâce aux interactions entre les bords des feuillets (cf. Figure 1.9(a)).

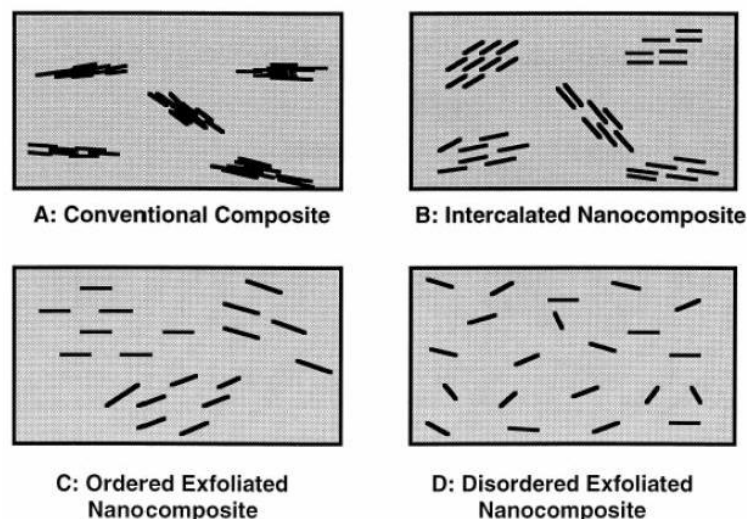


FIG. 1.8 – Description de l'état de dispersion de l'argile dans un nanocomposite : notion de l'orientation des feuillets et échelle de dispersion [65]. (a) microcomposite traditionnel, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée ordonnée, (d) microstructure exfoliée désordonnée.

De plus, les microstructures décrites ci-dessus sont des cas idéaux où la dispersion en taille des amas d'argile (épaisseur et longueur) est homogène dans la matrice. En pratique,

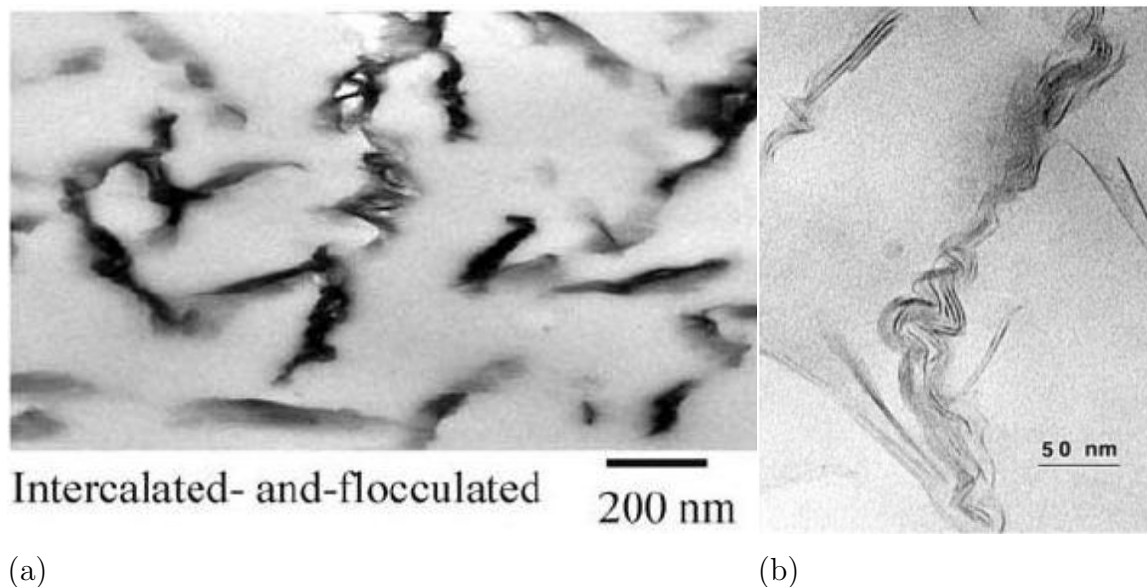


FIG. 1.9 – Exemples de microstructures réelles de nanocomposites (a) microstructure intercalée floculée [7], (b) microstructure mixte intercalée-exfoliée [69].

ces morphologies sont moins régulières et le plus souvent coexistent dans la matrice des amas immiscibles, des amas intercalés et des feuillets exfoliés (cf. Figure 1.9(b)). Peu d'études en font état [9, 24, 46, 69–71]. Pour mieux en comprendre la raison, il est important de décrire les techniques les plus utilisées pour décrire la microstructure des nanocomposites.

### 1.4.3 Analyse des morphologies

Deux techniques sont principalement utilisées pour l'interprétation de la microstructure des nanocomposites lamellaires : la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Transmission (MET) [2, 7].

#### 1.4.3.1 La diffraction des Rayons X (DRX)

La **diffraction des rayons X** permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (c.f. Figure 1.10). En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg,  $2d_{001}\sin(\theta) = n\lambda$ , donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice. En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière, de ce fait il n'y a

plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie réellement exfoliée, la distance interfeuilletts peut devenir trop importante par rapport aux limites imposées par l'appareillage, en pratique pour  $2\theta < 1^\circ$  soit quand  $d_{001} > 5\text{nm}$ .

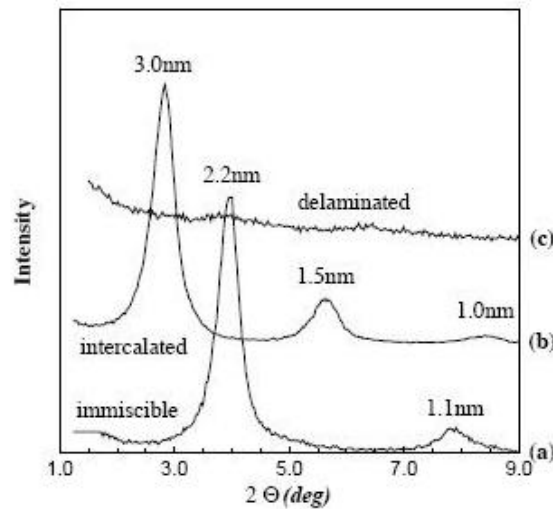


FIG. 1.10 – Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [72].

La diffraction des rayons X apparaît comme une technique rapide pour se renseigner sur la microstructure des nanocomposites. Il a cependant été montré que dans certains cas, l'amas de montmorillonite, bien qu'intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction [68, 73]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction :

- les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction. C'est le cas, par exemple lorsque la direction de périodicité des plaquettes est parallèle à l'axe faisceau - détecteur en diffraction en réflexion ou perpendiculaire à l'axe faisceau - détecteur en diffraction centrale,
- trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté,
- la distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie. Par exemple, quand il y a une distribution non homogène du surfactant ou des chaînes intercalées dans l'espace interfoliaire,
- les amas contiennent trop peu de plaquettes. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction étant d'autant plus grande que le nombre de plans qui composent l'amas



est faible (cf. équation de Scherrer), le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [67, 68, 74].

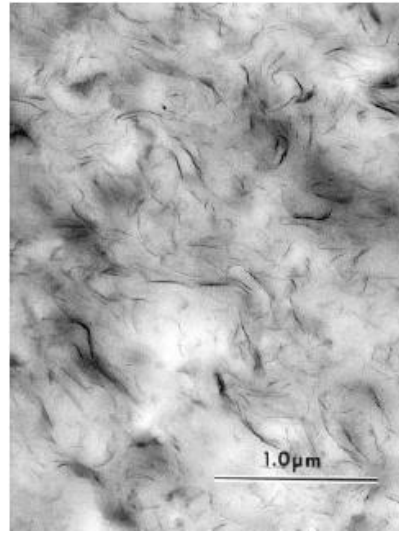
#### 1.4.3.2 La microscopie Électronique à Transmission (MET)

**La microscopie électronique à transmission** permet d'observer directement les plaquettes de montmorillonite (cf. Figure 1.11). Le contraste observé est un contraste d'absorption, car la densité électronique des plaquettes de montmorillonite est supérieure à celle de la matrice polymère. Cependant, étant donné la faible épaisseur des plaquettes de montmorillonite (1 nanomètre), comparée à l'épaisseur typique d'une coupe ultramicrotomique (50 à 100 nanomètres), le contraste ne pourra être détectable que si les plaquettes exfoliées de montmorillonite sont vues sur la tranche [75]. Si les plaquettes de montmorillonite possèdent une orientation préférentielle dans le nanocomposite, il convient alors d'en tenir compte lors de la coupe par ultramicrotomie.

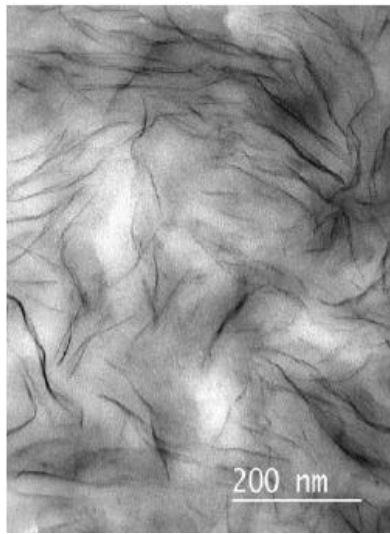
En pratique, lorsqu'il s'agit de caractériser la microstructure d'un nanocomposite, une seule photographie est généralement donnée dans la littérature. Rappelons que le volume sondé par microscopie électronique à transmission est très petit (typiquement de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mm}^3$ ), et qu'une seule photographie peut ne pas être représentative du matériau dans son ensemble. L'organisation des plaquettes dans la matrice n'est de surcroît généralement pas aussi simple et se manifeste par la co-existence de plaquettes exfoliées, d'amas intercalés et d'agglomérats immiscibles (cf. Figure 1.9(b)) [67, 68, 74]. Par exemple Bafna [46] a identifié la présence d'amas intercalés et d'amas immiscibles (de diamètre moyen  $0,12 \mu\text{m}$ ) dans un même nanocomposite à matrice de polyéthylène. Pour ces raisons, des travaux plus récents mettent en avant l'utilisation d'autres techniques d'investigation, plus globales, de la microstructure des nanocomposites.



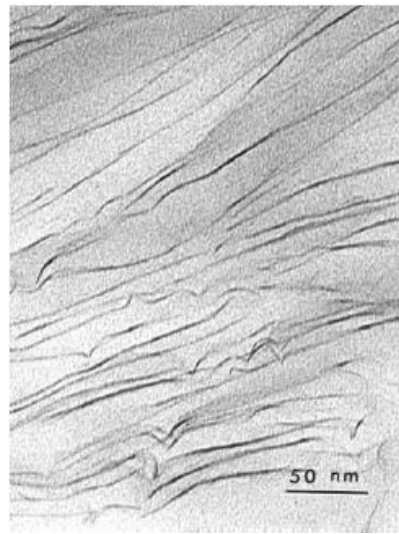
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 1.11 – Analyse de la microstructure du nanocomposite par Microscopie Électronique à Transmission : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée - exfoliée, (c) microstructure intercalée - exfoliée avec des amas moins épais, (d) microstructure exfoliée ordonnée [68].

### 1.4.3.3 Développements plus récents

#### L'analyse rhéologique

De nombreux travaux décrivent l'analyse rhéologique comme une technique potentiellement intéressante pour évaluer la microstructure et de la dispersion des nanocomposites [5, 9, 67, 76]. Par exemple, Incarnato [76] montre que la dispersion de l'argile dans une matrice polymère, à l'état fondu, est fonction à la fois du cisaillement local et du cisaillement macroscopique résultant du transfert de contraintes du polymère mou sur les plaquettes de silicate. Il relie ainsi une augmentation de la viscosité complexe à faible gradient de cisaillement à une bonne dispersion des plaquettes dans la matrice.

L'un des avantages et inconvénients de l'analyse rhéologique est qu'elle prend en compte la microstructure globale du nanocomposite, c'est-à-dire que le comportement rhéologique du matériau est significatif à la fois de la dispersion globale de l'argile dans le matériau, et de la matrice en elle-même. De ce fait, lors de l'utilisation de cette technique, il faut impérativement découpler les phénomènes propres à la matrice (nature de la matrice,  $M_w$ , mélange de polymère, ...), des effets induits par les interactions des charges avec la matrice pour pouvoir interpréter la morphologie du nanocomposite. En est-on capable sans analyse complémentaire ?

#### Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est également un outil approprié à la caractérisation des microstructures de nanocomposites lamellaires. En effet, à l'état solide, la résonance magnétique nucléaire est sensible aux relaxations longitudinales  $T_1^H$  des ions  $Fe^{3+}$  présents dans les plaquettes de silicate (cf. Figure 1.3).

VanderHart [69, 77, 78] a montré, dans une étude sur des nanocomposites à matrice polyamide, que les relaxations longitudinales étaient fonction de la densité de particules et des distances inter-particules (cf. Tableau 1.2). Ainsi, il a pu constater une diminution la relaxation longitudinale,  $T_1^H$ , et plus particulièrement de sa contribution paramagnétique,  $T_{1para}^H$ , lorsque la densité de particules augmente.

Malgré la bonne corrélation entre la baisse de l'intensité des relaxations longitudinales et la densité d'amas mesurée sur les clichés de MET, VanderHart émet quelques limites à l'utilisation de la RMN pour la caractérisation de nanocomposites lamellaires, notamment

Tableau 1.2 – Étude de la dispersion de l’argile par NMR et MET dans des nanocomposites lamellaires à matrice polyamide [77].

Échantillon	Nylon 6	NnC-1	NnC-2	NnC-3
Intensité de cisaillement	-	élevée	élevée	moyenne
Temps de résidence dans l’extrudeuse	-	117	136	162
$T_1^H$ (s) <sup>b</sup>	1.63	0.94	0.88	0.6
$T_{1para}^H$ (s) <sup>c</sup>	-	2.2	1.9	0.95
Nombre d’amas comptés sur un cliché MET <sup>(a)</sup>	-	10	20	27

<sup>(a)</sup> représente le nombre d’entités *amas d’argile* observées sur un cliché MET correspondant à un carré de 200 nm de côté.

<sup>b</sup> relaxation longitudinale des ions  $Fe^{3+}$  présents dans les feuillets de silicate.

<sup>c</sup> représente la contribution paramagnétique de  $T_1^H$ (s).

lorsque le nanocomposite présente une forte hétérogénéité de dispersion de l’argile dans la matrice, où des problèmes inhérents aux hypothèses de départ (concentration en argile constante) font que la RMN n’est plus adaptée.

### Diffusion des Rayons X aux Petits Angles

Peu de travaux réfèrent à la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) comme moyen d’investigation de la microstructure des nanocomposites. Aussi, au laboratoire GEMPPM, Masenelli-Varlot [35], Ibanes [6] ou encore Degrange [62], ont montré le double intérêt de cette technique pour les nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires dans la description quantitative de l’épaisseur des amas d’argile et dans l’apport d’informations structurales.

Tout d’abord, Degrange [62] a suivi l’évolution de l’exfoliation de plaquettes inorganiques synthétiques au cours de la polymérisation du polyamide (cf. Figure 1.12). Il a montré qu’il était possible de distinguer et de suivre l’évolution de l’épaisseur de plusieurs populations d’amas de plaquettes (A,B). Au cours de la polymérisation, la population B voit son épaisseur décroître. L’épaisseur finale atteinte par la population B est égale à l’épaisseur de la population A, elle correspond à l’épaisseur d’une plaquette exfoliée, environ 7 Å. De plus, à la fin de la réaction, il a également pu estimer la proportion relative des populations A et B par une modélisation de l’intensité diffusée. Dans ces nanocomposites, la proportion des particules A est initialement de 30% et atteint 100% à la fin de la réaction.

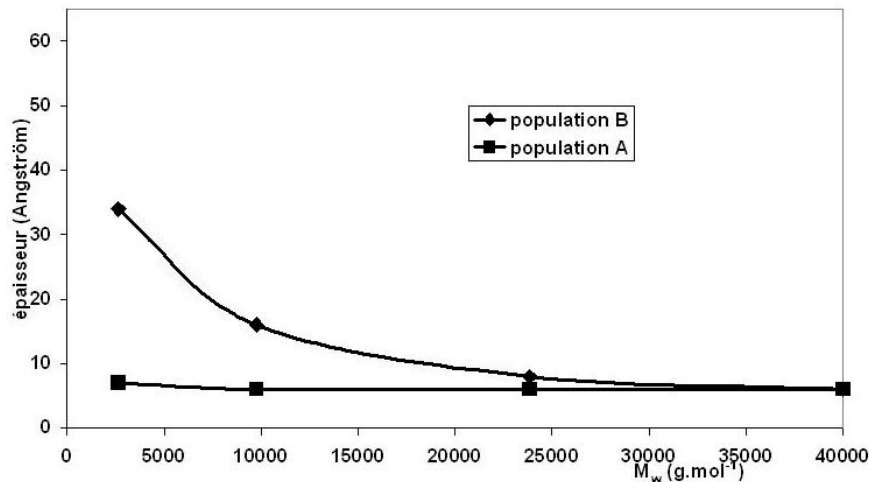


FIG. 1.12 – Évolution de l'épaisseur des amas de plaquettes en fonction de la longueur de la chaîne de polyamide-6, lors de la polycondensation de  $\epsilon$ -caprolactam [62].

À la description quantitative de la morphologie des nanocomposites s'ajoute également un autre paramètre souvent négligé dans l'étude des nanocomposites à matrice semi-cristalline : la texture des lamelles cristallines et l'orientation spécifique des plaquettes d'argile dans le polymère. C'est encore sous cet aspect, permettant de décrire la texturation de la matrice et la microstructure du nanocomposite, que la diffusion des rayons X apparaît comme la technique la plus rapide et la plus complète. Pour citer quelques exemples, Masenelli-Varlot [35] met en évidence par SAXS, dans des nanocomposites à matrice polyamide, une distance inter-particules de 35 nm et une orientation spécifique des plaquettes d'argile exfoliées dans le sens du flux d'injection au centre de la pièce.

De plus, Bafna [46] a récemment réalisé une étude complète sur l'emploi de la diffusion des rayons X aux petits angles et de la diffraction des rayons X pour dresser l'orientation 3D relative des amas d'argile (intercalés et immiscibles) et des lamelles cristallines dans des films extrudés par filière plate. Il utilise pour cela la construction du diagramme de Wilchinsky. Il a montré que l'orientation des différents amas d'argile n'était pas homogène dans la matrice de polyéthylène (cf. Figure 1.13). Plus particulièrement, les amas intercalés s'orientaient parfaitement dans le plan du film, le long du champ de cisaillement, alors que les amas immiscibles ne présentaient pas d'orientation spécifique. Enfin, l'axe des chaînes dans les lamelles cristallines (axe c, cf. Partie 2.1.1.2), était orientés le long de la direction d'extrusion du film.

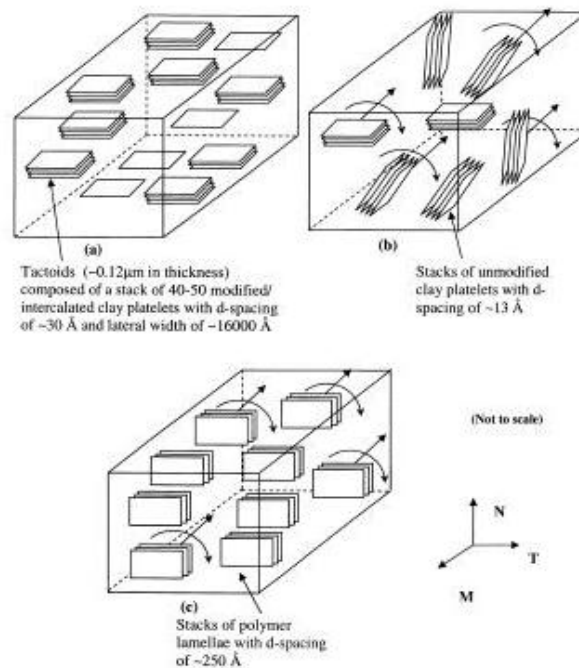


FIG. 1.13 – Représentation schématique de l'orientation (a) des amas immiscibles, (b) des amas intercalés, (c) des lamelles cristallines, dans des films nanocomposites polyéthylène-argile étudiés par Bafna [46].

### Analyse d'images

Dennis [61], Nam [79], Vanderhart [78], Marchant [80], ont été les premiers à utiliser l'analyse d'images de clichés de microscopie électronique à transmission pour caractériser la dispersion des particules d'argile dans une matrice polymère. Leur approche est très intéressante mais le plus souvent, leurs analyses sont incomplètes et présentent quelques lacunes :

- les auteurs se contentent souvent de peu de données pour quantifier la microstructure, typiquement du nombre de particules d'argile contenues dans une surface donnée [61, 78].
- le volume sondé par analyse d'image(s) et le grandissement utilisé ne sont pas représentatifs de la morphologie du nanocomposite alors que les conclusions tirées portent sur la morphologie globale du nanocomposite [56, 61]. Par exemple, Dennis [61] corrèle le nombre de particules exfoliées ou d'amas intercalés au temps de résidence du polymère dans l'extrudeuse, obtenus avec des profils de vis différents, en se basant sur un cliché de MET à  $\times 130\,500$  (cf. Figure 1.14). La morphologie à ce grandissement est elle représentative de celle du nanocomposite dans sa globalité ?

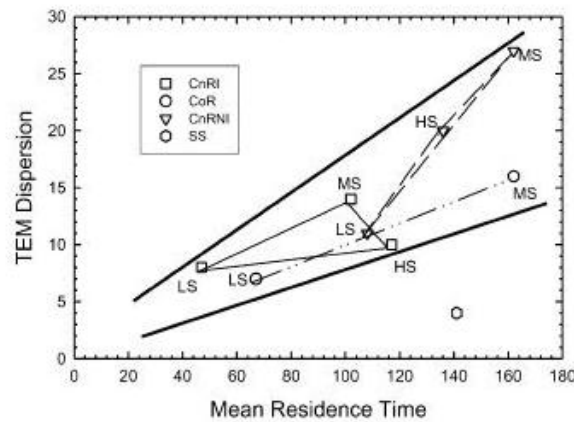


FIG. 1.14 – Dispersion par analyse d’images MET de nanocomposites à matrice polyamide 6 en fonction du temps de résidence moyen dans l’extrudeuse défini par le profil de vis. *TEM dispersion* réfère au nombre de particules exfoliées ou d’amas intercalés sur un cliché TEM pris à  $\times 130\,500$  et *Mean Residence Time* au temps moyen que le polymère passe dans l’extrudeuse [61].

- peu de détails, voire aucun, sont donnés sur la méthodologie employée pour obtenir des données quantitatives de la microstructure. C’est le cas des travaux de Nam qui propose une étude complète de la microstructure de nanocomposites à matrice polypropylène [79]. Il quantifie l’épaisseur moyenne, la longueur moyenne et la distance inter-particule moyenne des amas en fonction du taux de charge introduit dans le nanocomposite sans donner de détails sur l’extraction de ces données. La même remarque est valable pour le nombre d’entités sur lequel se base la statistique.

Plus récemment, Eckel [81] a utilisé la densité de particules et la distance linéaire d’intersection pour comparer la dispersion de l’argile dans des nanocomposites à matrice polyoléfine. La distance linéaire d’intersection est définie en plaçant un ensemble de lignes parallèles sur le cliché MET et en divisant la longueur totale des lignes par le nombre d’intersections avec les amas d’argile. Donc, plus la distance linéaire d’intersection est faible, meilleure est la dispersion. Un exemple de résultats et la corrélation entre la distance linéaire d’intersection et la densité de particules sont donnés sur la figure 1.15. Un bon accord est trouvé entre les deux paramètres.

Malheureusement, cette méthode n’est plus valable dans le cas où les amas d’argile ne présentent pas d’orientation préférentielle. Enfin, Eckel, comme Nam, ne donne aucun détails sur le nombre d’images et le nombre de lignes par cliché MET à analyser pour pouvoir utiliser la distance linéaire d’intersection comme paramètre d’exfoliation.

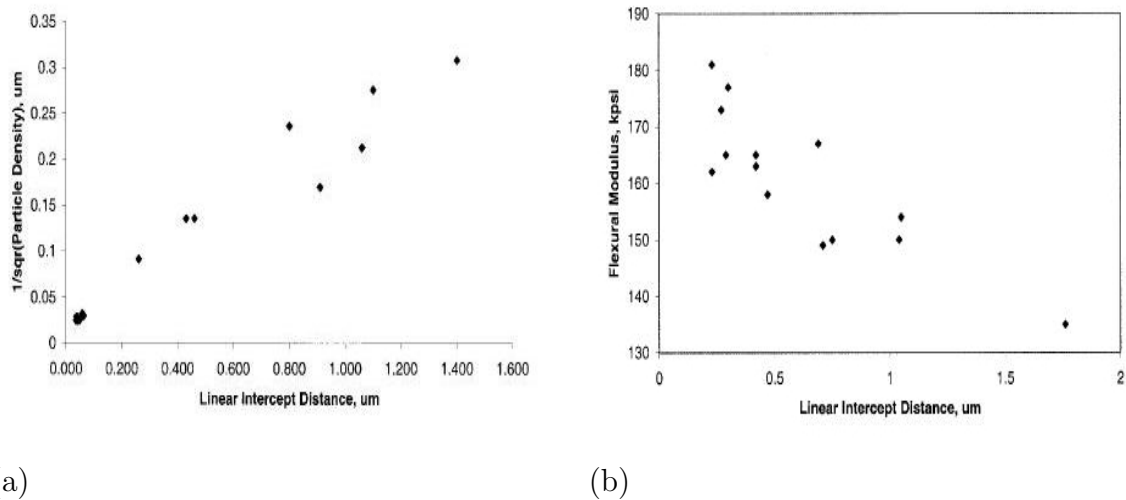


FIG. 1.15 – (a) Corrélation de paramètres extraits par analyse d’images MET : densité de particules et distance linéaire d’intersection. (b) Comparaison du module de flexion en fonction de la distance linéaire d’intersection pour des nanocomposites à matrice polyoléfine [81].

En conclusion, parmi toutes les approches utilisées pour caractériser la microstructure des nanocomposites, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, l’analyse rhéologique et la résonance magnétique nucléaire, aucune ne permet de prendre en compte la morphologie globale des nanocomposites et ne permet de classer l’exfoliation de différents nanocomposites.

La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission et l’analyse rhéologique, utilisées comme telles, sont des techniques pratiques d’utilisation mais ne sont pas auto-suffisantes pour décrire les microstructures réelles. De plus, l’exploitation directe de ces techniques, comme celle réalisée dans une grande partie des études de la littérature, ne donne aucun paramètre quantitatif sur l’exfoliation. De ce fait, est-il possible de tirer des conclusions par exemple, sur le rôle d’un traitement de modification organique de l’argile, en se basant sur un cliché MET et une courbe de DRX ?

La résonance magnétique nucléaire nécessite des protocoles expérimentaux lourds à maîtriser. Aussi, les développements actuels de cette technique font que son utilisation est limitée à quelques morphologies bien définies où les amas d’argile sont homogènement exfoliés. La dispersion de l’argile ne se fait-elle pas sur différentes échelles ?

Néanmoins, en dépit de protocoles expérimentaux lourds, la RMN reste un outil très intéressant pour les nanocomposites semi-cristallins, en particulier pour étudier la répartition des phases cristallines au voisinage du renfort (cf. partie 1.5.3).



De même, la diffusion des rayons X aux petits angles et l'analyse d'images de microscopie électronique à transmission présentent deux intérêts majeurs dans l'étude des nanocomposites semi-cristallins : l'analyse quantitative et comparative de la dispersion et l'analyse structurale de l'orientation des cristallites et des amas d'argile. Ainsi, l'analyse d'images MET est sans doute l'approche qui permet d'obtenir le plus rapidement des données morphologiques quantitatives de la microstructure des nanocomposites lamellaires. Ces informations quantitatives seront de grande importance lorsqu'il s'agira de modéliser leur propriétés macroscopiques.

Enfin, la microscopie optique est à ce jour une technique peu utilisée alors qu'elle renseigne directement sur la dispersion de l'argile dans la matrice, notamment sur la présence d'agglomérats difficilement observables en microscopie électronique.

## 1.5 Propriétés mécaniques des nanocomposites à renforts lamellaires : paramètres clés

Aujourd'hui, dans la littérature, de nombreuses propriétés des nanocomposites sont analysées : propriétés mécaniques (module élastique, déformation à rupture, résistance à l'impact, résistance au déchirement), propriétés barrière (perméation aux gaz et aux liquides), tenue en température (HDT, analyse mécanique dynamique, résistance au feu, dégradation, stabilité thermique), conductivité ionique, ... [2, 7, 24, 30, 64, 82, 83].

Compte tenu de la diversité des systèmes nanocomposites étudiés dans ces études et de leurs propriétés respectives, la tâche de compréhension des relations élaboration/structure /propriétés des nanocomposites n'est pas triviale, d'autant plus que pour les raisons décrites dans la partie 1.4.3, la caractérisation de la microstructure est souvent incomplète. Ainsi, le propos de cette partie est de passer au delà de la comparaison des différents systèmes. Pour cela, une analyse des paramètres clés des propriétés mécaniques des nanocomposites de la littérature est faite, en prenant soin de préciser les limites des résultats énoncés.

L'étude des propriétés des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires est assez complexe car elle doit prendre en compte à la fois :

- des paramètres morphologiques de la dispersion de l'argile : taille, facteur de forme, densité, homogénéité de la morphologie, quantité, orientation,
- des paramètres de cristallinité de la matrice : taux de cristallinité, nature des phases, texture,
- des paramètres liés à la nature des interactions entre l'argile et la (les) phase(s) cristallines de la matrice : nature du compatibilisant, traitement de fonctionnalisation de l'argile, effet nucléant.

### 1.5.1 Les paramètres morphologiques

De façon assez générale, de nombreux auteurs s'accordent à dire que la rigidité d'un nanocomposite augmente plus rapidement avec le taux de charge que celle d'un composite classique [1, 2, 14, 24, 75].

Par exemple, Fornes [14] compare et modélise dans une étude le module élastique de composites classiques à fibres de verre et celui de nanocomposites lamellaires (cf. Figure 1.1). Il constate que deux fois plus de renforts sont nécessaires dans le cas de fibres de verre pour un même gain élastique. Il explique la différence d'efficacité de renforcement au dessous de  $T_g$  entre les deux composites par les **facteurs de forme élevés et bidimensionnels** et par les meilleures **propriétés élastiques** de la montmorillonite ( $E_{mmt}=178$  GPa et  $E_{fibresdeverre}=72$  GPa).

Les travaux de Kojima [1] mettent en avant l'influence de la **taille des particules** sur les propriétés de nanocomposites à matrice nylon 6. Il compare à  $120^\circ\text{C}$ ,  $T > T_g$ , le module élastique de nanocomposites renforcés par des particules de montmorillonite ( $L=100$  nm) à celui de nanocomposites renforcés par des particules de saponite ( $L=50$  nm) (cf. Figure 1.16). Le gain sur le module élastique augmente à la fois avec le taux de charge et avec le facteur de forme.

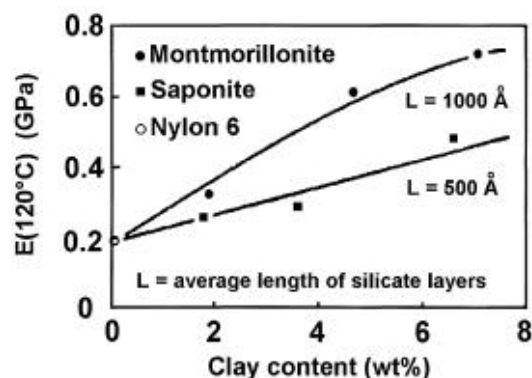


FIG. 1.16 – Variation du module à  $120^\circ\text{C}$ ,  $T > T_g$ , en fonction du taux de renfort et de la longueur du renfort lamellaire dans une matrice polyamide-6 [1].

De plus, l'évolution des propriétés des nanocomposites est également fonction de la **morphologie et de la dispersion de l'argile** dans la matrice. Par exemple, Liu [24, 84] a mis en évidence par MET et diffraction des rayons X l'existence d'un seuil critique à partir duquel la microstructure de nanocomposites nylon-6/montmorillonite, mise en œuvre par extrusion, passe d'un état totalement exfolié à partiellement exfolié-intercalé. Cette évolution de microstructure a été corrélée à une amélioration linéaire du module d'Young ( $T < T_g$ ) et de la température de fléchissement (HDT,  $T > T_g$ ) jusqu'à des taux

de charge massique inférieurs à 10% (cf. Figure 1.17). Puis, pour des taux plus élevés, l'effet de renfort s'atténue. Les mêmes observations ont été faites par Liang [70] sur des nanocomposites polyimide-montmorillonite.

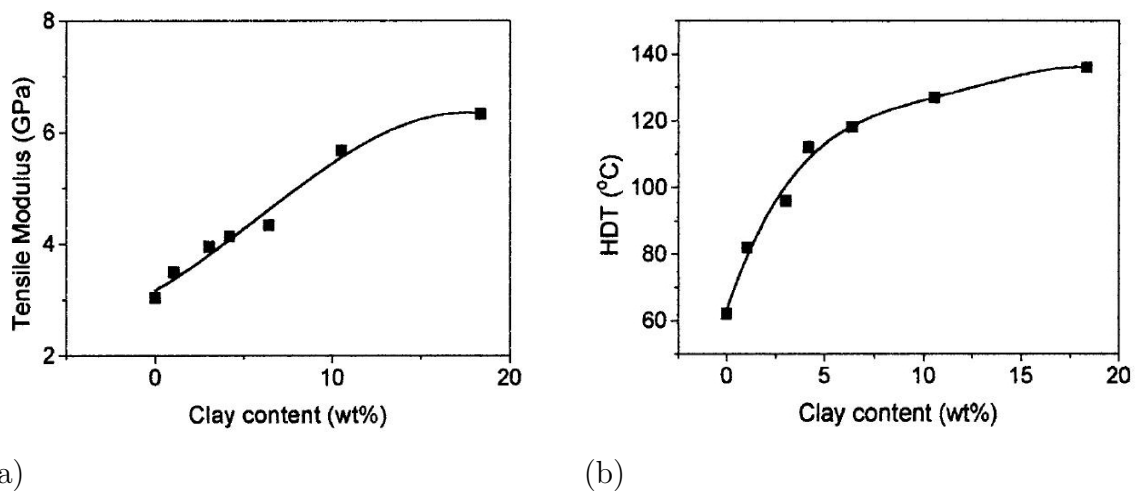


FIG. 1.17 – Évolution du module d'Young ( $T < T_g$ ), (a), et de la température de fléchissement ( $T > T_g$ ), (b), en fonction du taux de renfort dans une matrice polyamide-6 [24].

Enfin, d'après les propriétés mécaniques rencontrées dans la littérature sur les nanocomposites semi-cristallins, il semblerait que l'effet de renforcement soit plus important pour les températures au dessus de la température de transition vitreuse. Par exemple, selon les travaux de Kojima et de Liu, avec 5% de renfort à 120 °C le module élastique du nanocomposite est multiplié par trois, alors qu'il est seulement multiplié par 1,5 à température ambiante (cf. Figure 1.16 et 1.17(a)).

Ces études sont très intéressantes car elles mettent en avant le rôle du facteur de forme du renfort et de la morphologie du nanocomposite sur les propriétés de nanocomposites à matrice semi-cristalline. Malheureusement, elles ne prennent pas toutes en compte dans leurs analyses les paramètres microstructuraux de la matrice (texture, degré de cristallinité, ...) et de l'argile (quantification de l'exfoliation, orientation, ...).

### 1.5.2 Les paramètres de texturation de la matrice et orientation des plaquettes d'argile

De nombreuses études ont montré l'influence de la texture cristalline sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques semi-cristallins [37, 38, 43, 45, 85]. Peu d'études équivalentes sont référencées dans la littérature pour les nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires. Néanmoins, l'orientation des lamelles cristallines reste un paramètre clé dans la compréhension de leurs propriétés.

Wang [86], dans une étude sur des films nanocomposites à matrice polyéthylène, met en avant l'importance de la **texture cristalline** sur la déformation à la rupture, le module élastique ainsi que sur la résistance au déchirement. Il montre que les propriétés des films sont sensibles à la direction de sollicitation **avec et sans renforts**. La figure 1.18 illustre l'effet de la texture cristalline sur la résistance au déchirement de films nanocomposites à renforts sphériques (PEMA/SiO<sub>2</sub>) et lamellaires (PEMA/20A). Wang attribue la plus faible résistance au déchirement selon la direction d'extrusion des films à un empilement préférentiel des lamelles cristallines selon cette même direction. On peut noter que cette anisotropie est plus marquée à plus fort taux de renfort pour les deux types de nanocomposite. La principale critique que l'on peut faire sur cette étude est que l'auteur n'a pas vérifié si tous les autres paramètres microstructuraux (longue période, taux de cristallinité, orientation des lamelles, ...) étaient égaux par ailleurs.

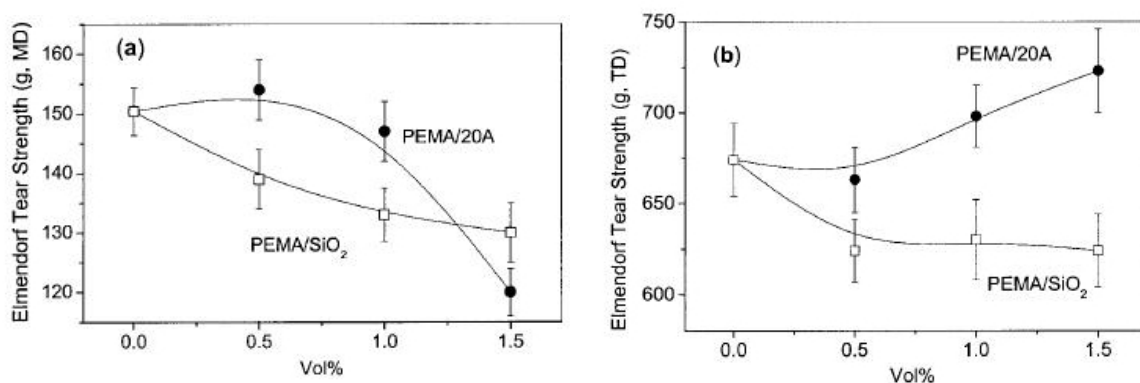


FIG. 1.18 – Évolution de la résistance au déchirement en fonction du taux de renforts sphériques (PEMA/SiO<sub>2</sub>) ou lamellaires (PEMA/20A), pour différentes directions de sollicitation : (a) selon la direction d'extrusion des films, (b) selon la direction transverse [86].

De même, l'**orientation des plaquettes d'argile** peut induire une anisotropie des

propriétés mécaniques. Masenelli [35, 63] a identifié dans des éprouvettes injectées de nanocomposites à matrice polyamide, deux orientations préférentielles des plaquettes d'argile. Ces orientations sont schématisées sur la figure 1.19 (a). En réalisant des essais de compression, elle met en avant un renforcement plus important dans la direction 2 (cf. Figure 1.19 (b)), où les plaquettes et les phases cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$  du polyamide sont sollicitées en parallèle. Dans les autres directions, face 1 et 3, les plaquettes et les phases cristallines sont à la fois testées en parallèle et en série, ce qui conduit à un renforcement moins important.

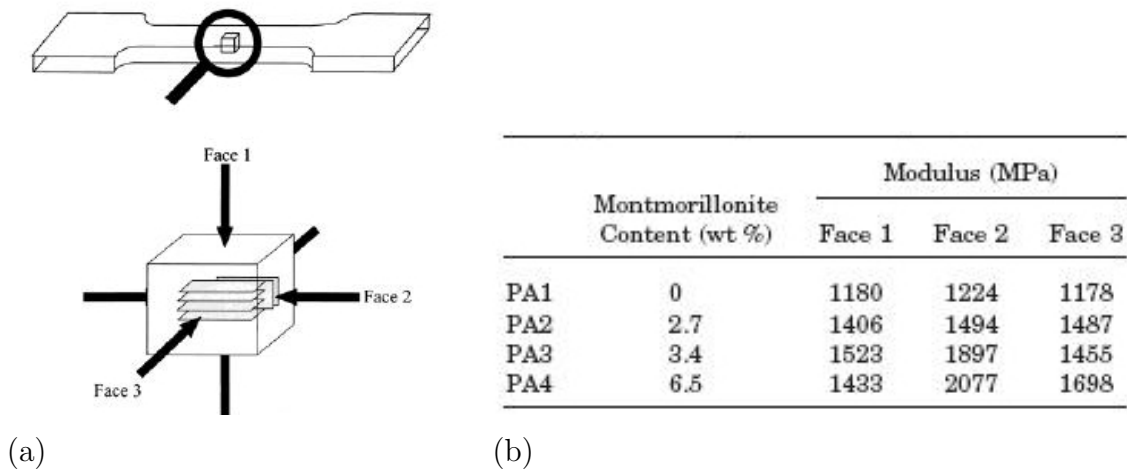


FIG. 1.19 – (a) Orientations préférentielles des plaquettes d'argile dans des nanocomposites injectés; (b) Module de compression des nanocomposites en fonction de la direction de sollicitation [63].

Ainsi, l'orientation des plaquettes d'argile dans la matrice et la texture cristalline représentent deux paramètres importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites, d'autant plus que dans certaines matrices polymères, l'argile favorise la nucléation cristalline. Deux questions se posent alors : l'argile, a-t-elle une influence sur l'orientation de la phase cristalline? Quelles peuvent être les conséquences d'une telle synergie sur les propriétés des nanocomposites ?

### 1.5.3 Interactions argile - matrice

Certaines études mettent en avant un **effet nucléant** des plaquettes d'argile [3, 18, 35, 87]. Par exemple, Mathias [18] a mis en évidence, par RMN, un effet  $\gamma$ -gène de la montmorillonite dans une matrice polyamide qui a subi un recuit, la matrice seule

cristallisant uniquement sous la forme  $\alpha$  dans les mêmes conditions.

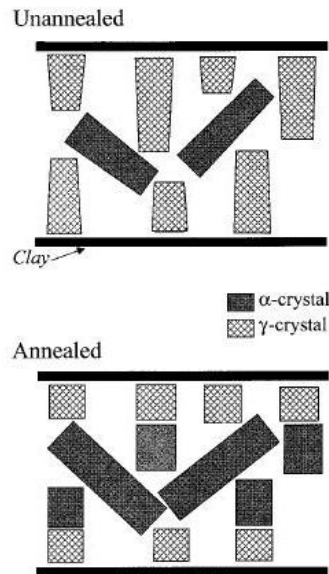


FIG. 1.20 – Distribution des cristallites  $\alpha$  et  $\gamma$  au voisinage des plaquettes d'argile d'un nanocomposite à matrice polyamide : avant (*unannealed*) et après recuit (*annealed*) de 18 heures à 214 ° C [78].

De même, VanderHart [78] a illustré par RMN, l'influence d'un recuit de 18 heures à 214 ° C sur l'orientation et la proportion des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  d'un nanocomposite polyamide-argile (cf. Figure 1.20). Avant le recuit, les cristaux de la phase  $\gamma$  sont présents en plus grande proportion et orientés perpendiculairement aux plaquettes de montmorillonite. Après le recuit, il a constaté une augmentation de la proportion de phase  $\alpha$  (1/3 à 2/3) et de la cristallinité globale du nanocomposite (de 33 à 41%). L'orientation et la stratification des cristallites des deux phases, et plus particulièrement celle de la phase  $\gamma$  au voisinage de l'argile, s'intensifient après le recuit.

Malheureusement aucune étude n'a été réalisée pour relier les propriétés à la nature des phases cristallines de ces nanocomposites. Néanmoins, Ito [88, 89] a montré, dans du polyamide seul, des différences de module de conservation et de ductilité entre ces deux phases. Ainsi, la **cristallisation préférentielle** de la phase  $\gamma$  dans des nanocomposites à matrice polyamide pourrait avoir un effet non-négligeable sur ces propriétés.

De plus, Hambir [87], dans le cas de nanocomposites à matrice polypropylène montre

que l'argile permet la cristallisation du polypropylène à des températures plus élevées et qu'elle **modifie la morphologie cristalline**. Ainsi, en microscopie optique sous polariseurs croisés, figure 1.21, il observe une morphologie sphérolitique dans la matrice de polypropylène qui a cristallisé à 122 ° C et morphologie fibreuse dans des nanocomposites polypropylène/argile cristallisant à 142 ° C. Cette dernière morphologie cristalline montre bien que les plaquettes d'argile ont une incidence sur la cristallisation du polypropylène. Malheureusement, Hotta ne donne pas plus de détails sur la nature de la phase cristalline,  $\alpha$  ou  $\beta$ , en présence d'argile.

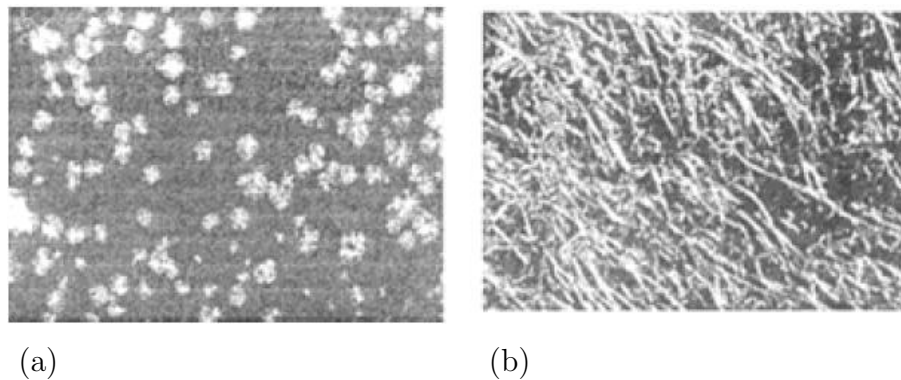


FIG. 1.21 – Observations en microscopie optique sous polariseurs croisés : (a) matrice polypropylène cristallisée à 122 ° C et (b) nanocomposite polypropylène/argile cristallisé à 142 ° C [87].

Enfin, de nombreuses études montrent que les propriétés des nanocomposites lamellaires sont fonction de la **nature des interactions renfort/matrice** [2, 7]. Par exemple, Hotta [56] étudie l'effet du traitement de gonflement de l'argile par différents ions ammonium quaternaires sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et barrière de nanocomposites à matrice polyéthylène. Il trouve que le module élastique augmente plus vite lorsque l'argile est modifiée par 2 chaînes alkyles que par une seule (cf. Figure 1.22 (a)). Le gain est également moins bon lorsque l'on n'introduit pas d'anhydride maléique, ( $\alpha = 0$ ).

Malgré une étude approfondie de la microstructure, Hotta ne prend pas en compte dans son analyse le taux de cristallinité et la texture des films qu'il étudie.

Fornes [55], dans une étude similaire sur des nanocomposites à matrice polyamide, montre que les effets obtenus par un traitement de modification organique de la charge ne sont pas les mêmes selon la matrice utilisée (cf. Figure 1.22 (b)). En effet, le polyamide ayant plus d'affinités avec les plaquettes de silicate qu'avec le traitement organique, il



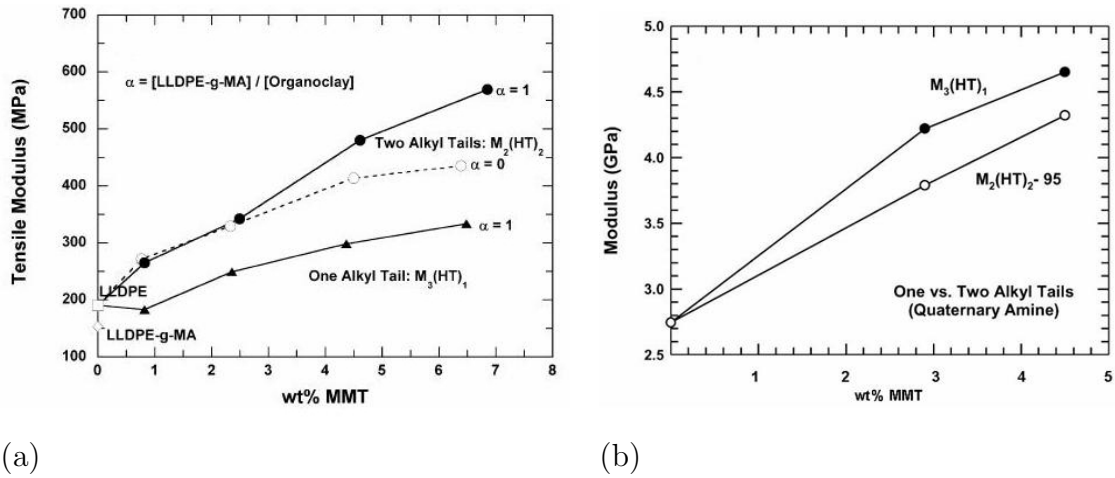


FIG. 1.22 – Effet de l'échange cationique de l'argile sur le module d'Young de nanocomposites (a) à matrice polyéthylène,  $\alpha=1$  en présence d'anhydride maléique,  $\alpha=0$  sans anhydride maléique [56], (b) à matrice polyamide [55].

obtient un meilleur renforcement dans le cas d'un ammonium avec une chaîne alkyle.

Ainsi, la comparaison de ces résultats avec les travaux de Hotta illustre bien que la nature de l'échange cationique et la fonctionnalisation de la matrice modifient les interactions charge/matrice et ont un impact sur les propriétés des nanocomposites. Ils représenteront des paramètres importants dans notre étude, au même titre que la texture cristalline et la dispersion de l'argile.

## 1.6 Challenge *nano*

Ainsi, si l'on s'en réfère à ces éléments bibliographiques, l'introduction de charges de taille nanométrique dans une matrice polymère s'impose comme un moyen efficace de moduler significativement ses propriétés [3, 4, 8, 24].

Dans la pratique, l'ajout de nano-renforts n'induit pas toujours les effets potentiellement escomptés. La *recette de préparation* d'un couplage intime entre le renfort et les chaînes macromoléculaires, nous le verrons par la suite, n'est pas systématique et se révèle comme le challenge actuel des industriels et des laboratoires de recherche. Entre autres, la littérature reporte peu d'améliorations des propriétés mécaniques et barrière pour les nanocomposites à matrice polyoléfine. Les enjeux économiques de développement de tels matériaux nanocomposites subsistent néanmoins.

Aujourd'hui, les étapes pour arriver à une utilisation massive des nanocomposites à matrice polyoléfine passent par :

(i) le développement d'une méthodologie de caractérisation microstructurale des nanocomposites. Celle-ci doit notamment donner des informations plus précises sur **l'état d'exfoliation et la dispersion de l'argile**. À ce jour, les techniques de caractérisation utilisées pour identifier la morphologie des nanocomposites, Diffraction des Rayons X et Microscopie Électronique à Transmission, n'en permettent pas une caractérisation suffisamment complète. La classification actuelle des nanostructures des nanocomposites ne prend pas en compte la taille des amas d'argile, l'homogénéité de dispersion, la régularité d'exfoliation, ... Il est donc important, pour la réalisation de ce travail, de développer des outils et des techniques de caractérisation spécifiques aux nanocomposites à renfort lamellaires. Avec ceux-ci, il sera réellement possible de comparer l'effet du procédé, de la masse molaire de la matrice, de la nature du compatibilisant, ..., sur le degré d'exfoliation de l'argile par exemple et donc sur les propriétés macroscopiques du nanocomposite.

(ii) l'identification des paramètres pertinents dans les relations élaboration/microstructure/propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polyamide et polyéthylène. Pour cela, en plus de la connaissance de la morphologie réelle des nanocomposites à matrice semi-cristalline, il est important de **prendre en compte des effets de texture**. En effet, la texture cristalline et l'orientation des amas d'argile dans la matrice sont peu souvent prises en compte pour expliquer leurs propriétés macroscopiques. Néanmoins, la

compréhension et la modélisation des différents effets de renforcement de nanocomposites à matrice semi-cristalline ne peut se faire sans en tenir compte. Les nombreuses études sur l'influence de la texture cristalline sur les propriétés des semi-cristallins en témoignent. De plus, **la nature des interactions entre les plaquettes d'argile et la matrice** est aussi un paramètre important dans les propriétés des nanocomposites. De très bonnes interactions entre l'argile et les cristallites de polyamide ont permis, très tôt, des améliorations considérables des propriétés mécaniques et barrière de ces nanocomposites [1]. De telles performances n'ont jamais été obtenues dans le cas de nanocomposites à matrice polyoléfine et ce malgré l'utilisation combinée d'agents de couplage et de traitements de modification organique de l'argile [7, 9]. Pour mieux comprendre pourquoi, il faut d'abord pouvoir être capable d'évaluer et de comparer l'intensité des interactions entre les plaquettes d'argile et les cristallites dans une matrice semi-cristalline. Aujourd'hui, aucun développement ne le permet.

(iii) l'optimisation de ces paramètres pour obtenir des propriétés mécaniques optimales. Afin de bénéficier pleinement des avantages de la montmorillonite et des cristallites, il est important de contrôler la dispersion de l'argile et d'optimiser la synergie entre les amas d'argile avec les cristallites. Pour ce faire, le couplage des actions mécaniques, *via* le procédé d'élaboration, et chimiques, *via* la fonctionnalisation de l'argile et de la matrice, est nécessaire [61]. La mise en œuvre par voie fondu (extrusion), par ses nombreux paramètres d'action (profil de vis d'extrusion, température d'extrusion, temps de résidence, ...), semble être la voie d'élaboration la plus adaptée pour la génération de morphologies variées [9, 12, 61]. De plus, la comparaison de nanocomposites polyéthylène/argile, obtenus avec différents compatibilisants, à des nanocomposites modèles polyamide/argile, permettra de mieux appréhender et d'optimiser les paramètres clés dans le renforcement des nanocomposites à renforts lamellaires et à matrice semi-cristalline.

En conclusion, pour que *l'essai se transforme*, le développement de nanocomposites à matrice polyoléfine et à renforts lamellaires nécessite la création d'outils de caractérisation spécifiques. Ces outils doivent être capable de mettre en évidence des réels changements de morphologie, de décrire la texture globale de la matrice et enfin de donner des informations plus précises sur l'intensité des interactions entre les feuillets d'argile et la matrice semi-cristalline. Ils nous permettront également de dégager les paramètres importants et de modéliser les effets de renforcement thermo-mécaniques des nanocomposites à renforts lamellaires.



# Chapitre 2

## Matériaux et Techniques Expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1 Composants de base . . . . .</b>	<b>53</b>
2.1.1 Les matrices . . . . .	53
2.1.1.1 Le polypropylène . . . . .	53
2.1.1.2 Le polyéthylène . . . . .	54
2.1.1.3 Le polyamide-6 . . . . .	54
2.1.2 Les compatibilisants . . . . .	56
2.1.3 Les argiles . . . . .	57
<b>2.2 Mise en œuvre . . . . .</b>	<b>59</b>
2.2.1 Élaboration des mélanges chargés (compounds) . . . . .	59
2.2.2 Mise en forme des mélanges chargés . . . . .	60
2.2.2.1 Sous forme de films extrudés gonflés . . . . .	60
2.2.2.2 Sous forme de films/plaques pressés . . . . .	62
<b>2.3 Nomenclature des nanocomposites de l'étude . . . . .</b>	<b>63</b>
2.3.1 Nanocomposites à matrice polypropylène . . . . .	63
2.3.2 Nanocomposites à matrice polyéthylène . . . . .	63
2.3.3 Nanocomposites à matrice polyamide 6 . . . . .	64
<b>2.4 Techniques Expérimentales . . . . .</b>	<b>65</b>
2.4.1 Analyse microstructurale . . . . .	65
2.4.1.1 Microscopie Optique . . . . .	65
2.4.1.2 Microscopie Électronique à Transmission . . . . .	65

2.4.1.3	Microscopie Électronique à Balayage et à Pression Contrôlée . . . . .	66
2.4.1.4	Diffusion/Diffraction des Rayons X . . . . .	68
2.4.1.5	Analyse Enthalpique Différentielle ( <i>Differential Scan- ning Calorimetry</i> ) . . . . .	72
2.4.2	Caractérisation mécanique . . . . .	73
2.4.2.1	Analyse Mécanique Dynamique . . . . .	73
2.4.2.2	Traction Uniaxiale . . . . .	75

---

Dans cette partie, il s'agit de décrire les propriétés des composants de base des nanocomposites, leur mise en œuvre, la nomenclature des formulations étudiées dans ce travail et les techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

## 2.1 Composants de base

### 2.1.1 Les matrices

Dans cette étude, trois matrices thermoplastiques ont été utilisées : le polypropylène, le polyéthylène et le polyamide-6.

#### 2.1.1.1 Le polypropylène

Le polypropylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique est de la forme  $-[\text{CH}_2-\text{CHB}]_n-$ , où B représente un groupement méthyle. Dans sa forme la plus stable, les chaînes de polypropylène adoptent une conformation en hélice, comportant trois motifs de constitution par tour.

Les nanocomposites à matrice polypropylène serviront uniquement à comprendre les mécanismes de dispersion dans le fondu. Pour cette raison, peu de détails sur les structures cristallines du polypropylène sont nécessaires. Néanmoins, nous pouvons souligner que le polypropylène est polymorphe et trois structures cristallines ont été identifiées,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

De plus, la température de transition vitreuse de la phase amorphe est proche de 0 ° C et sa température de fusion comprise entre 165 et 170 ° C. Le grade de polypropylène isotactique utilisé pour cette étude, *HV001*<sup>®</sup> (Solvay), a un MFI<sup>1</sup> de 10 (à 190 ° C sous 2,16 Kg), une masse molaire moyenne en nombre de 31 000 g/mol et un indice de polydispersité de 12,8.

---

<sup>1</sup>Le Melt Flow Index, correspond à la masse de polymère passant à travers une filière donnée pendant un temps de 10 minutes, sous des conditions de température et de pression normalisées (*cf.* Méthode ASTM D1238).

### 2.1.1.2 Le polyéthylène

#### Structure du polyéthylène

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant également à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique générale est de la forme  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ . Les macromolécules de polyéthylène adoptent une conformation stable, en zigzag planaire (cf. Figure 2.1), qui correspond à un arrangement *trans* des liaisons C–C du motif de constitution. La présence de groupements latéraux peut perturber la conformation des chaînes, mais elle ne modifie pas la structure cristalline. La phase orthorhombique est la phase cristalline la plus courante du polyéthylène. Les paramètres de maille sont  $a=7,47\text{\AA}$ ,  $b=4,945\text{\AA}$  et  $c=2,547\text{\AA}$  [90]. Dans cette maille élémentaire, l'axe cristallographique  $c$  correspond à l'axe des chaînes.

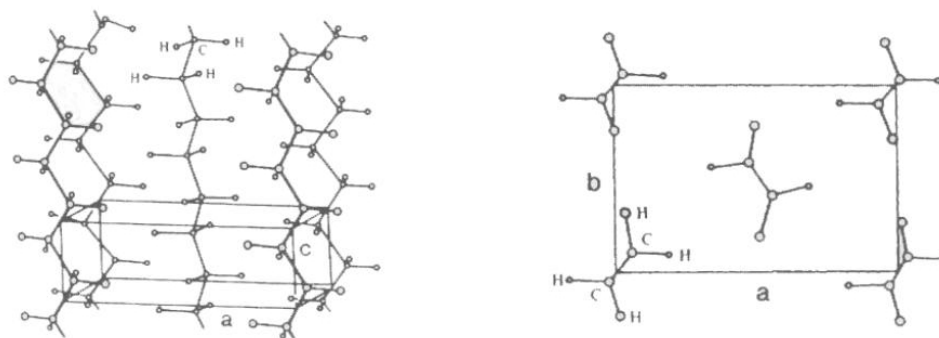


FIG. 2.1 – Arrangement en zigzag planaire des chaînes de polyéthylène dans une maille cristalline orthorhombique.

#### Matrice utilisée

Le polyéthylène utilisé pour cette étude (PE), *Eraclène ML74* (Polimeri Europa), est un polyéthylène de haute densité et de haute masse molaire  $\overline{Mw}=1,224 \cdot 10^5 \text{g/mol}$ . Sa température de fusion est de  $124^\circ\text{C}$ , sa densité de 0,951 et son MFI de 2,8 (à  $190^\circ\text{C}$  sous 2,16Kg). Il a un taux de cristallinité de 60%.

### 2.1.1.3 Le polyamide-6

#### Structure du polyamide-6

Le polyamide 6 est un polymère thermoplastique semi-cristallin de formule chimique  $-\text{[NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO]}_n-$ . En fonction de l'arrangement des groupes amides entre différentes



chaînes de polyamide, on distingue deux phases cristallines,  $\alpha$  et  $\gamma$ , et d'autres phases mésomorphes<sup>2</sup>  $\beta$ ,  $\gamma$  *nématique pseudo-hexagonale*,  $\alpha'$ , ...

Les phases cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$  ont été bien identifiées.

La phase  $\alpha$  est la structure la plus stable thermodynamiquement du polyamide. C'est une structure monoclinique, cf. Figure 2.2, de paramètres de maille  $a=9,56\text{\AA}$ ,  $b=17,24\text{\AA}$ ,  $c=8,01\text{\AA}$  et  $\beta=65,5^\circ$ , dans laquelle l'axe des chaînes est selon l'axe cristallographique  $b$  [91]. Dans cette phase, les liaisons hydrogène se font entre chaînes antiparallèles dans un plan  $(a,b)$  parallèle au plan  $(002)$ . On obtient principalement de la phase  $\alpha$  lorsque l'on a un refroidissement lent à partir de l'état fondu, ou bien lorsque l'on pratique un étirage à l'état solide ou un recuit.

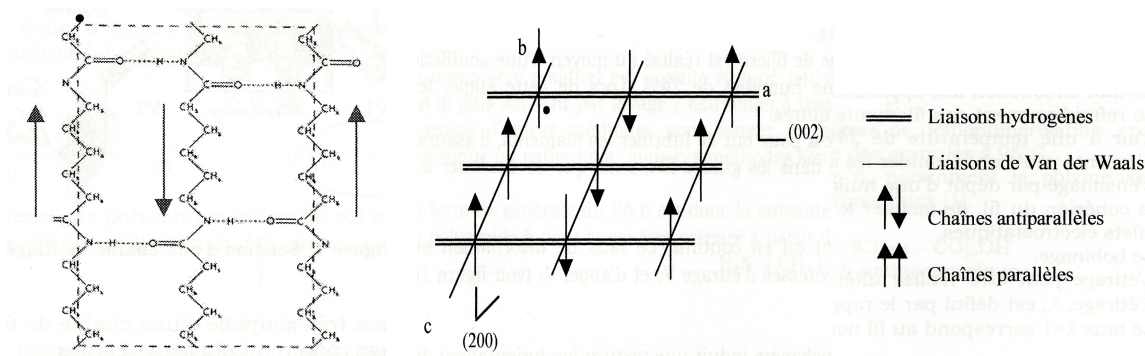


FIG. 2.2 – Représentation de la maille monoclinique de la forme  $\alpha$  du polyamide [6].

La phase  $\gamma$  est obtenue par refroidissement rapide à partir de l'état fondu et par traitements à l'iode. C'est également une structure monoclinique, cf. Figure 2.3, de paramètres  $a=9,33\text{\AA}$ ,  $b=16,88\text{\AA}$ ,  $c=4,78\text{\AA}$  et  $\beta=59^\circ$ , dans laquelle l'axe des chaînes est selon l'axe cristallographique  $b$  [92]. À l'inverse de la phase  $\alpha$ , les liaisons hydrogène se font entre les chaînes parallèles, les groupements amides étant dirigés dans le même sens, dans le plan  $(002)$ .

Les autres phases cristallines métastables du polyamide 6 sont des variantes mésomorphes des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  [93].

<sup>2</sup>état de la matière entre amorphe et cristallin

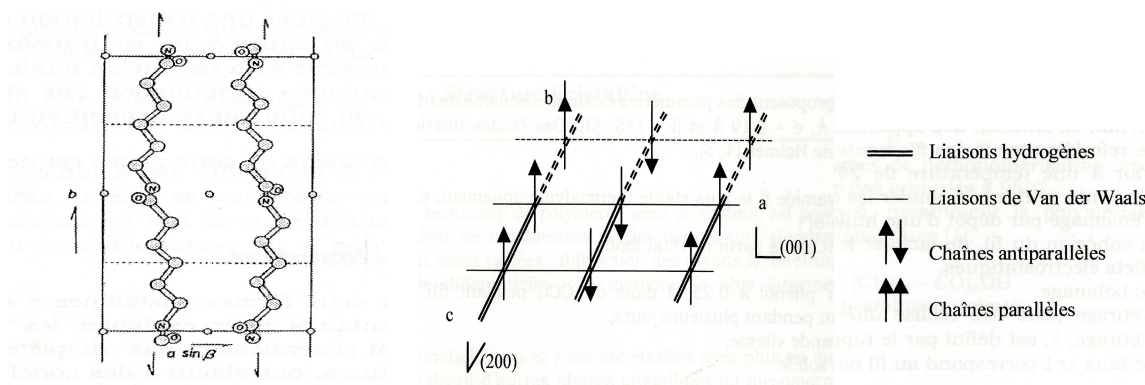


FIG. 2.3 – Représentation de la maille monoclinique de la forme  $\gamma$  du polyamide [6].

### Matrice utilisée

La matrice polyamide-6 utilisée dans cette étude (PA) est l'*Ultramid® B4F* (BASF). Elle a une masse molaire  $\overline{Mw}$  de  $65,3 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$ , une densité de 1,13 et une température de fusion de  $220^\circ \text{ C}$ . La présence de groupes amides sur les chaînes macromoléculaires confère aux polyamides une sensibilité à l'eau importante comparé au polyéthylène. Dans cette étude, le polyamide 6 a une reprise à l'humidité faible, inférieure à 0,1%. C'est un grade spécialement adapté pour l'extrusion soufflage de films.

### 2.1.2 Les compatibilisants

Afin d'obtenir une dispersion homogène de feuillets exfoliés dans une matrice polyoléfine, il est nécessaire de combiner les effets mécaniques et les effets chimiques (cf. Partie 1.3 et 2.2.1) [61].

#### Les compatibilisants à matrice polypropylène

Dans les nanocomposites à matrice polypropylène, le compatibilisant utilisé est un **polypropylène maléisé**, *Fusabond MD353D* (Dupont). Il a une masse molaire en nombre de 88 500 g/mol, un indice de polymolécularité de 6,5 et un taux de greffage massique d'anhydride maléique de 1,4%.

#### Les compatibilisants à matrice polyéthylène

Parmi les compatibilisants utilisés dans les nanocomposites à matrice polyéthylène, le **polyéthylène greffé anhydride maléique** est le compatibilisant le plus couramment

introduit pour aider l'exfoliation de l'argile [2, 7, 30]. Dans notre étude, deux masses molaires différentes de polyéthylène maléisé ont été choisies :

- un polyéthylène de haute densité (AM), le *polybond 3009* (Crompton Uniroyal), de masse molaire  $\overline{Mw}=61,5 \cdot 10^3 \text{g/mol}$  ( $I_p=5,3$ ) et de taux de greffage massique d'anhydride maléique de 0,8%.
- une cire de polyéthylène greffé anhydride maléique (PEa), *456-624* (Sigma-Aldrich), de masse molaire  $\overline{Mw}=10,4 \cdot 10^3 \text{g/mol}$  et d'indice d'acidité 6mg KOH/g.

Une **cire de polyéthylène oxydée** (PEo) de faible viscosité, *Licowax PED 121* (Clariant), de masse molaire  $10,4 \cdot 10^3 \text{g/mol}$  et d'indice d'acidité 17mg KOH/g a également été utilisée.

Les données spécifiques des matrices et des compatibilisants sont récapitulées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Description des matrices et des compatibilisants utilisés.

Matrice	Compatibilisant	Nature	$\overline{Mw}$ ( $10^3 \text{g/mol}$ )	% greffage	Indice d'acidité (mg KOH/g)	$T_f$ ( $^{\circ} \text{C}$ )	$X_c$ (%)
PP	-	isotactique	31	-	-	165-170	-
	PPMA	-	88,5	1,4	-	-	-
PE	-	HDPE	122,4	-	-	123	61
	MA	HDPE	62,6	0,8	-	131	64
	PEa	cire de PE	10,4	-	6	-	-
	PEo	cire de PE	10,4	-	17	106	57
PA	-	-	65,3	-	-	220	-

### 2.1.3 Les argiles

Deux **montmorillonites organophiles** commerciales, *nanofil 948 Fine* et *nanofil 15* (Süd Chemie), ont été utilisées pour les nanocomposites à matrice polyoléfine. Leur caractère hydrophobe, conféré par une modification par échange cationique avec des ions quaternaires diméthyl-ditallow ammonium (36% en poids pour la nanofil 948 et 33% en poids pour la nanofil 15), leur permet d'interagir avec les groupes anhydride maléique. Les distances interfeuillettes de ces argiles *sèches* sont respectivement de 36Å et 28Å pour la nanofil 948 et la nanofil 15.

La *nanofil 804* (Süd Chemie) a été introduite dans les nanocomposites à matrice polyamide. C'est une **montmorillonite hydrophile**, traitée par une amine quaternaire dihydroxy-methyl-tallow (30% en poids), pour favoriser son exfoliation dans une matrice polaire. La distance interfeuille de la nanofil 804 est de 18Å.

## 2.2 Mise en œuvre

Les nanocomposites ont été mis en œuvre par intercalation par voie fondu au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires par M.L. Milan [12] et transformés en film par E.Picard [13].

### 2.2.1 Élaboration des mélanges chargés (compounds)

Des mélanges chargés de nanocomposite sont élaborés à l'aide d'une extrudeuse pilote Clextral de diamètre 25 mm et de longueur équivalente à  $36 \cdot D$ , à un débit de 3kg/h.

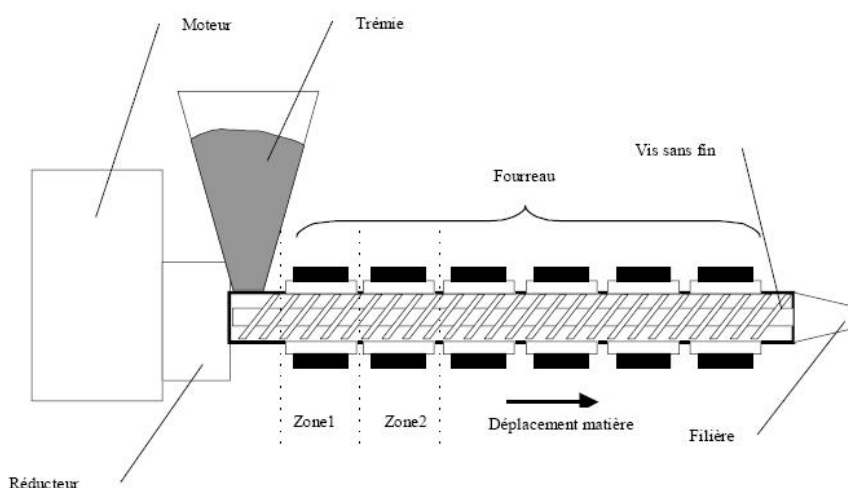


FIG. 2.4 – Schéma de principe d'une extrudeuse.

Le principe de mise en œuvre par intercalation par extrusion est identique dans le cas de nanocomposites à matrice polyéthylène, polypropylène et polyamide. Dans l'extrudeuse, la matière est ajoutée dans la trémie sous forme de poudre pour l'argile, et de granulés pour la matrice et le compatibilisant. La trémie alimente en continu le fourreau chauffé contenant une, ou deux vis rotative(s) (cf. Figure 2.4). La vis assure à la fois le chauffage, le malaxage, la mise en pression et le transport du polymère chargé qui est refoulé sous pression dans la tête d'extrusion. La tête contient une filière qui donne la forme approximative de la pièce. Dans notre cas, le polymère sort sous la forme d'un fil qui est ensuite refroidi à l'eau puis à l'air, et enfin transformé en granulés.

Deux paramètres vont permettre de moduler la dispersion de l'argile dans la matrice : la température d'extrusion et l'intensité du cisaillement dans le fondu.

La température dans l'extrudeuse est apportée par des éléments chauffants situés dans le fourreau. De même, l'ajout d'éléments malaxants peut échauffer et fluidifier le polymère. Pendant l'extrusion, la température entre la trémie et la tête d'extrusion est maintenue entre 130 et 200 °C pour les mélanges chargés de polyéthylène et de polypropylène, et entre 170 et 260 °C pour les mélanges chargés de polyamide-6.

De plus, le design du profil de vis (éléments de transport de matière, éléments cisailants), le nombre de vis (monovis, bivirus), leur sens de rotation (corotatif ou contrarotatif) et leur pénétration jouent un rôle sur le travail mécanique apporté dans le fondu [9, 12, 61]. Dans cette étude, trois configurations, avec des rapports différents d'éléments de transport sur éléments de cisaillement de matière, ont été utilisées pour l'élaboration des mélanges chargés :

- une configuration type transport, notée T. Elle correspond à une monovis classiquement utilisée pour faire de la mise en forme par extrusion. Le temps de séjour mesuré avec ce profil est de 60 secondes.
- une configuration type cisailante, notée C, à l'aide de bi-vis corotatives composées d'éléments majoritairement cisailants. Le temps de séjour mesuré avec ce profil est de 130 secondes.
- une configuration bi-vis optimisée, notée NC, développée par Boucard [9] et brevetée par Multibase Dow-Corning [94]. Le temps de séjour mesuré avec ce profil est de 185 secondes.

## 2.2.2 Mise en forme des mélanges chargés

Dans une seconde étape, les mélanges chargés vont être transformés en films ou plaques pour pouvoir être caractérisés.

### 2.2.2.1 Sous forme de films extrudés gonflés

Le procédé de soufflage de gaine est, avec l'extrusion de films à plat, le principal procédé de fabrication de films plastiques. La transformation des mélanges chargés en films est décrite sur la figure 2.5. Les mélanges chargés sont d'abord fondus et mis sous pression dans une extrudeuse monovis. Ensuite, le polymère est forcé à travers une filière

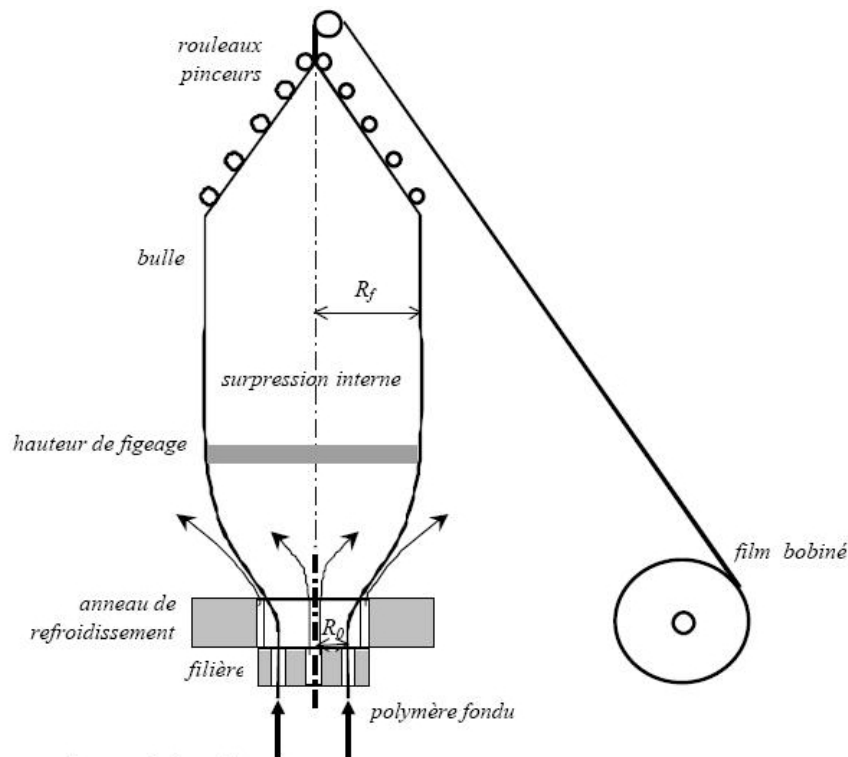


FIG. 2.5 – Schéma de principe de l'extrusion soufflage [95].

annulaire. À la sortie de celle-ci, le polymère fondu est étiré à l'aide de rouleaux pinceurs. Une surpression d'air, venant du centre de la filière, forme une bulle dont l'épaisseur est déterminée par le gonflement et la vitesse d'étirage imposée par des rouleaux d'entraînement. En parallèle, un système d'air soufflé refroidit la surface externe de la bulle. À une certaine hauteur, que l'on appelle *hauteur de figeage* ou FLH (Frost Line Height), le polymère se solidifie. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la hauteur de figeage est plus ou moins bien discernable à l'œil nu, car elle est le siège de phénomènes de cristallisation. Une fois figé, le film polymère forme un tube de diamètre constant qui est mis à plat puis ensuite enroulé en bobine.

La transformation des mélanges chargés en films a été réalisée avec une extrudeuse souffleuse de laboratoire monovis E 20 T Collin, pour des épaisseurs de films comprises en 80 et 100  $\mu\text{m}$ .

On peut noter que pendant la transformation par extrusion gonflage le polymère subit un bi-étirage : longitudinal par l'action des rouleaux pinceurs et transversal par l'action

du gonflage. L'intensité de ces contraintes appliquées dans le fondu et les paramètres moléculaires du polymère vont conditionner la texture cristalline et les propriétés des films [37, 44, 45, 96]. Pour ces raisons, il est important de convenir d'une orientation des films. Par convention, les axes principaux des films extrudés soufflés sont  $M_d$ , selon la direction d'extrusion des films,  $T_d$ , selon la direction transverse et  $N_d$ , selon l'épaisseur du film (cf. Figure 2.6).

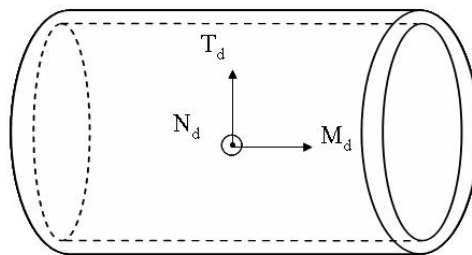


FIG. 2.6 – Axes principaux des films extrudés soufflés.

### 2.2.2.2 Sous forme de films/plaques pressés

La transformation des granulés en plaques pressées est beaucoup plus simple. Ces dernières sont moulées à chaud à partir des granulés en trois étapes :

- mise en température des granulés : les granulés sont mis dans un moule d'épaisseur 1mm entre deux plaques teflonées, puis introduits dans la presse chauffante au contact des plateaux, à 225 ° C pour les granulés de polypropylène et à 190 ° C pour ceux de polyéthylène, pendant 1 min,
- mise sous pression à chaud, sous 0,3 MPa pendant 1min30, en une seule étape,
- refroidissement sous presse à eau, sous 0,3 MPa pendant 1min.

Les films pressés subissent la même transformation, sans moule. Dans ces conditions expérimentales, les épaisseurs des films pressés sont voisines de 100 $\mu$ m.



## 2.3 Nomenclature des nanocomposites de l'étude

### 2.3.1 Nanocomposites à matrice polypropylène

Dans le but d'étudier l'effet du cisaillement dans le fondu sur la dispersion et l'exfoliation de l'argile, trois profils de vis différents ont été utilisés. La nomenclature de ces formulations est décrite dans le tableau 2.2. Les formulations des nanocomposites à matrice polypropylène sont composées de 75% de polypropylène, 20% de compatibilisant et 5% d'argile. Elles ont été réalisées dans le cadre du travail de thèse de S. Boucard [9] sur une extrudeuse pilote semi-industrielle, avec un diamètre de 35mm et une longueur de vis de 48\*D, pour un débit de matière de 50kg/h. Pour simplifier la lecture, on retiendra la nomenclature restreinte sous la forme PP/profil de vis.

Tableau 2.2 – Description des nanocomposites à matrice polypropylène.

Nomenclature	produit	%	Profil de vis
PP/T	HV001®	75	monovis configuration transport
	Fusabond MD353D	20	
	Nanofil 948	5	
PP/C	HV001®	75	bivis configuration cisailant
	Fusabond MD353D	20	
	Nanofil 948	5	
PP/NC	HV001®	75	bivis configuration optimisé
	Fusabond MD353D	20	
	Nanofil 15	5	

### 2.3.2 Nanocomposites à matrice polyéthylène

Différents nanocomposites à matrice polyéthylène ont été élaborés avec le profil de vis NC (cf. Tableau 2.3). Ils ont permis de mettre en évidence l'effet de la fonctionnalité du compatibilisant, de ses paramètres moléculaires, du taux de renfort et de la transformation sur la dispersion et les propriétés des nanocomposites. Les formulations types des nanocomposites à matrice PE sont PE/*compatibilisant*-x/y, avec x le pourcentage massique de compatibilisant, y le pourcentage massique de nanofil 15.

Nous distinguerons quand il sera nécessaire la mise en forme par les lettres S et P respectivement pour la mise en forme par extrusion soufflage et par pressage.

Tableau 2.3 – Description des nanocomposites à matrice polyéthylène.

Compatibilisant	Nomenclature matrice référence	Nomenclature nanocomposite
MA	PE/MA20	PE/MA20/5
	PE/MA40	PE/MA40/10
	PE/MA52	PE/MA52/13
PEa	-	PE/PEa20/5
PEo	PE/PEo30	PE/PEo30/5
	PE/PEo30	PE/PEo30/10
	PE/PEo30	PE/PEo30/15

### 2.3.3 Nanocomposites à matrice polyamide 6

Les matériaux nanocomposites à matrice polyamide de cette étude sont composés de 5, 10 et 15% de nanofil 804. Ils ont été élaborés avec le profil de vis NC. La nomenclature utilisée est de la forme PA/y, avec y le pourcentage massique de nanofil 804.

## 2.4 Techniques Expérimentales

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser la microstructure et les propriétés mécaniques des nanocomposites et des matrices.

### 2.4.1 Analyse microstructurale

#### 2.4.1.1 Microscopie Optique

Des observations par microscopie optique ont été réalisées en transmission sur un microscope Zeiss à faible grossissement ( $\times 30$ ). Le but de ces observations était de vérifier la **présence d'agglomérats** d'argile difficilement observables en microscopie électronique à transmission. En effet, à fort grossissement, les petits volumes observés et la faible proportion d'agglomérats d'argile font que leur détection est plus difficile. Différentes zones de l'échantillon, de films extrudés soufflés ou pressés, ont été observées.

#### 2.4.1.2 Microscopie Électronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission a permis de caractériser l'**état de dispersion** des amas d'argile dans les matrices thermoplastiques, à différents grossissements (de l'échelle micronique à l'échelle du nanomètre). Les observations ont été réalisées en mode conventionnel et champ clair sur le microscope Jeol 200CX, équipé d'un filament LaB<sub>6</sub>. La tension d'observation du microscope était de 200kV pour tous les nanocomposites. L'observation des amas sur la tranche s'est révélée la configuration la plus adaptée pour l'acquisition de paramètres morphologiques par analyses d'images [14, 61, 75].

Les lames minces ont été préparées par ultramicrotomie à l'aide d'un ultramicrotome Reichert S. Les échantillons, sous forme de film, sont enrobés au préalable dans une résine epoxy (EpoFix). Compte tenu de l'orientation préférentielle des amas d'argile dans le plan du film [46], les coupes ont été réalisées de façon à observer les amas sur la tranche. Afin d'obtenir des lamelles assez fines et afin d'éviter également les phénomènes de distorsion (surface d'observation bouillonnée), la surface des lamelles microtomées<sup>3</sup> était approximativement de  $0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$  et les coupes ont été réalisées avec un couteau diamant avec un angle de  $35^\circ$ .

Les températures de coupe étaient fixées à  $-130^\circ \text{C}$  pour les nanocomposites à matrice

---

<sup>3</sup> *ie.* de la pyramide tronquée

polyéthylène et polypropylène, et à température ambiante pour les nanocomposites à matrice polyamide. Les échantillons ont été coupés à la même vitesse, 1mm/s. Les lames minces, d'épaisseurs comprises entre 30 et 50nm, ont été déposées sur des grilles de cuivre *Cu 400-mesh* pour les observations.

### 2.4.1.3 Microscopie Électronique à Balayage et à Pression Contrôlée

Le développement de la microscopie électronique à balayage à pression contrôlée (ESEM) a permis d'étendre l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) au cas des échantillons liquides ou hydratés. Elle s'appuie principalement sur deux innovations techniques [97] :

- l'utilisation d'un système de pompage différentiel entre la colonne du microscope, qui reste dans un bon vide, et la chambre d'observation. Cela permet d'imager des échantillons dans un environnement gazeux contrôlé, avec une pression pouvant atteindre 10 Torr (1330 Pa).
- la mise au point d'un nouveau type de détecteur, le GSED (gaseous secondary electron detector), fonctionnant grâce à une amplification du signal électronique par le gaz présent dans la chambre du microscope. Il permet de détecter des électrons secondaires émis par l'échantillon sous une pression partielle de 0,1 à 10 Torr (13 à 1330 Pa).

L'ESEM offre ainsi plusieurs avantages par rapport aux techniques classiques de microscopie à balayage. En effet, l'interaction des électrons émis par l'échantillon avec le gaz de la chambre, présente un effet secondaire intéressant : les ions positifs formés vont venir compenser les charges négatives qui peuvent s'accumuler à la surface des échantillons isolants. Il est alors possible d'observer en ESEM des échantillons isolants sans métallisation préalable (méthode contraignante qui peut fausser les observations).

Une telle technique permet aussi d'observer des échantillons hydratés. En effet, en refroidissant légèrement l'échantillon par une platine Peltier, il est possible de rester pendant l'observation au-dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau (environ 800 Pa à 3°C). A. Bogner a développé, dans le cadre de sa thèse, un porte-objet qui permet l'observation d'échantillons hydratés en transmission en mode balayage (STEM) dans l'ESEM (mode appelé Wet STEM [98]). Le principe du montage est présenté sur la figure 2.7. Une goutte de suspension est déposée à l'aide d'une pipette Eppendorf<sup>®</sup> sur une grille de microscopie recouverte d'un film de carbone à trous. Cette dernière est maintenue au-dessus

du détecteur dipolaire par un porte-échantillon fixé sur une platine Peltier permettant le contrôle de la température. Lors de l'observation, le faisceau d'électrons incidents arrive sur l'échantillon. Les électrons diffusés à travers ce dernier sont alors collectés avec un détecteur dipolaire annulaire.

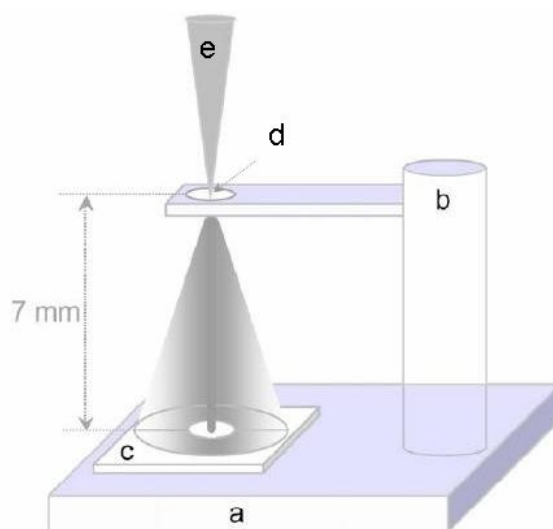


FIG. 2.7 – Montage pour observation en mode Wet STEM. (a) platine Peltier, (b) support de grille, (c) détecteur annulaire d'électrons diffusés (BSE), (d) grille, (e) faisceau incident. Remarque : le faisceau transmis incident n'est pas collecté [98].

Les images obtenues sont de type champ sombre annulaire, montrant des contrastes importants ainsi qu'une bonne résolution, pour une grande variété d'objets nanométriques inclus dans un film liquide. À ce titre, le mode d'imagerie Wet-STEM est très bien adapté à la caractérisation de **particules d'argile en solution** et à la détermination de leurs **diamètres moyens**.

Les observations ont été réalisées en mode Wet-STEM, sur le microscope FEI XL-30 ESEM équipé d'un canon à effet de champ. Des solutions très diluées de poudre d'argile et de nanocomposites calcinés ont été observées à l'état hydraté et déshydraté. La préparation des solutions est une étape cruciale. La concentration optimale résulte d'un compromis entre la dilution (la solution ne doit pas être trop diluée pour avoir des objets à observer), et la concentration (elle ne doit pas être trop concentrée pour être capable d'identifier les particules).

#### 2.4.1.4 Diffusion/Diffraction des Rayons X

Les techniques de diffusion et de diffraction de rayons X, SAXS et WAXS, ont été utilisées afin de caractériser la microstructure globale des nanocomposites et des matrices de référence. Dans cette étude, elles renseignent à la fois sur :

- les **paramètres morphologiques de la matrice** : nature des phases cristallines en présence, périodicité et taux de cristallinité,
- la **texture de la matrice** : orientation relative des cristallites et des amas d'argile,
- l'**intercalation du polymère** dans l'espace interfeuillet des amas d'argile.
- l'état de dispersion et d'exfoliation de la montmorillonite.

Les expériences de diffusion et diffraction des rayons X ont été réalisées sur le même banc, en transmission et à température ambiante. La collimation ponctuelle des rayons X, grâce à un miroir de Göbels fournit par la société XENOCS, assure l'émission d'un faisceau monochromatique de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ). Après le passage de l'échantillon, le faisceau transmis est collecté sous la forme de clichés 2D, à l'aide d'un détecteur bi-dimensionnel Princeton SCX2D.

Les échantillons analysés se présentent sous la forme de bandelettes de film repliées sous la forme d'un *accordéon pressé* de dimensions<sup>4</sup>  $e \sim 1,5$  mm,  $L \sim 5$  mm et  $l \sim 1,5$  mm. Les directions choisies pour effectuer l'analyse des textures sont les directions classiques d'observation des films extrudés soufflés : faisceau de rayons X perpendiculaire au plan (Td,Nd), perpendiculaire au plan (Md,Nd) et perpendiculaire à (Md,Td) (cf. Figure 2.8).

La distance détecteur - échantillon va conditionner le domaine de vecteur d'onde exploré. On définit le vecteur d'onde  $q$  par la relation suivante :

$$q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad (2.1) \quad \begin{array}{l} \text{avec } 2\theta \text{ l'angle de diffusion/diffraction} \\ \lambda \text{ longueur d'onde} \end{array}$$

Dans la configuration diffraction des rayons X, les vecteurs d'ondes balayés varient de  $0,6$  à  $6 \text{ nm}^{-1}$ , obtenus pour un domaine angulaire  $2\theta$  allant de  $0,8$  à  $30^\circ$ .

Les spectres de diffusion aux petits angles ont été acquis sur une fenêtre expérimentale de  $q = 0,1$  à  $1,1 \text{ nm}^{-1}$ . Pour pouvoir effectuer une exploitation quantitative, ces derniers sont corrigés de la réponse du détecteur sans faisceau X, ainsi que de la diffusion de l'air

<sup>4</sup>L et e sont perpendiculaires au faisceau X et l est parallèle au faisceau X

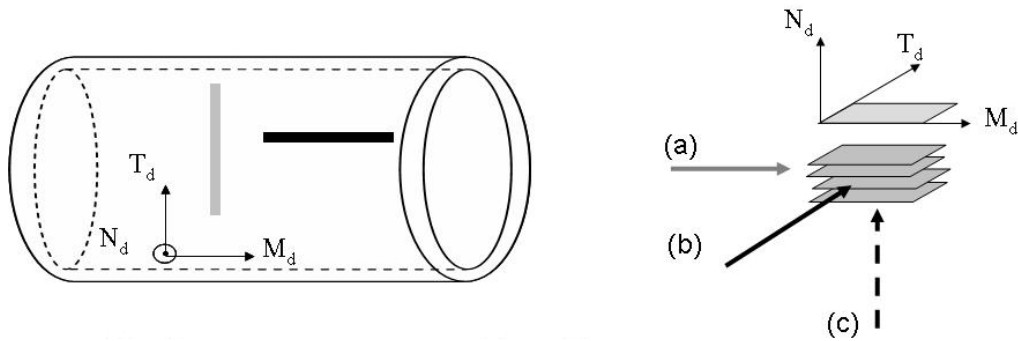


FIG. 2.8 – Illustration des différentes configurations orientation relative source-échantillon utilisées pour les essais de SAXS et WAXS : (a) observation dans le plan  $TdNd$ , (b) observation dans le plan  $MdNd$ , (c) observation dans le plan  $MdTd$ .

et des fenêtres (faisceau sans échantillon).

Le signal collecté par le détecteur donne une image 2D  $(2\theta, \phi)$  de l'intensité diffusée ou diffractée. Un exemple est donné sur la figure 2.9. Deux exploitations classiques, réalisées avec le logiciel FIT2D, développé par l'ESRF, sont faites à partir des clichés de diffraction/diffusion :

- l'exploitation radiale de l'intensité (cf. Figure 2.9) permet de remonter aux distances interfeuillet,  $d_{001}$ , et à la périodicité des empilements des lamelles cristallines et des lamelles amorphes,  $L_p$ . Ces dernières sont calculées en utilisant la loi de Bragg,  $d=2\pi/q^*$ , où  $q^*$  représente la valeur du vecteur d'onde au maximum d'intensité diffractée dans une représentation de Lorentz  $I(q).q^2=f(q)$ .

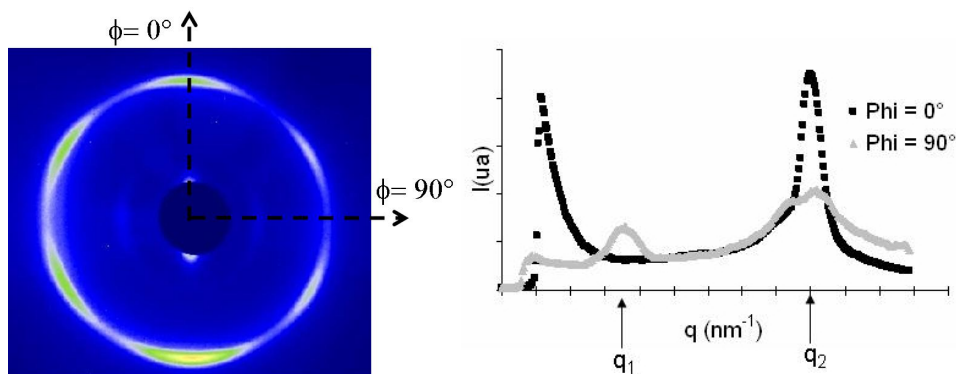


FIG. 2.9 – Exemple d'exploitation radiale de l'intensité à  $\phi=0$  et  $90^\circ$ .

- l'exploitation azimutale (angulaire) de l'intensité (cf. Figure 2.10) permet d'étudier l'orientation des lamelles cristallines et des amas d'argile. Pour cela, trois orienta-

tions différentes source-échantillon ont été choisies (cf. Figure 2.8). L'angle azimutal est pris à 0 quand il est vertical.

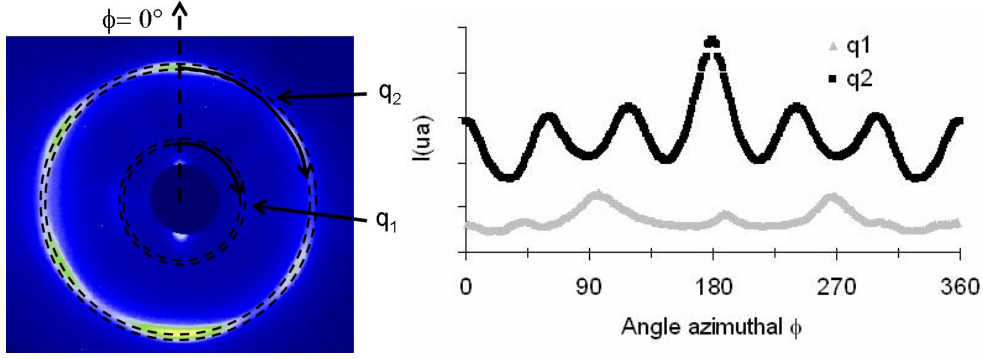


FIG. 2.10 – Exemple d'exploitation azimutale de l'intensité à  $q_1$  et  $q_2$ .

Une manière de quantifier l'orientation des lamelles cristallines et des particules de montmorillonite, est de tracer un diagramme ternaire d'orientation appelé diagramme de Wilchinsky. Le détail de la démarche pour construire le diagramme de Wilchinsky est rappelé dans son intégralité dans l'article de Bafna [46]. En résumé, il s'agit de représenter dans le diagramme ternaire, les cosinus carré de l'angle entre la normale du plan de l'élément diffusant et une direction Nd, Td ou Md. Ces cosinus carré,  $\cos^2(\phi_{Nd})$ ,  $\cos^2(\phi_{Td})$  et  $\cos^2(\phi_{Md})$ , sont obtenus à l'aide de deux spectres de diffusion, projection selon MdTd et MdNd (cf. Figure 2.11). Une troisième projection, selon le plan TdNd, permet de valider les résultats.

L'exploitation azimutale de l'intensité, à  $q^*$ , permet de calculer les cosinus carrés directeurs des angles  $\cos^2(\phi_{MdTd})$  et  $\cos^2(\phi_{MdNd})$  :

$$\langle \cos^2(\phi_{ij}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi_{ij}) \cos^2(\phi_{ij}) d\phi_{ij}}{\int_0^{2\pi} I(\phi_{ij}) d\phi_{ij}} \quad (2.2)$$

Ensuite, les équations suivantes sont utilisées pour calculer  $\phi_{Md}$ ,  $\phi_{Td}$ ,  $\phi_{Nd}$  à partir des angles  $\phi_{MdTd}$  et  $\phi_{MdNd}$  :

$$\langle \cos^2(\phi_{Md}) \rangle = \frac{1}{1 + \tan^2(\phi_{MdNd}) + \tan^2(\phi_{MdTd})} \quad (2.3)$$

$$\langle \cos^2(\phi_{Nd}) \rangle = \frac{\tan^2(\phi_{MdNd})}{1 + \tan^2(\phi_{MdNd}) + \tan^2(\phi_{MdTd})} \quad (2.4)$$



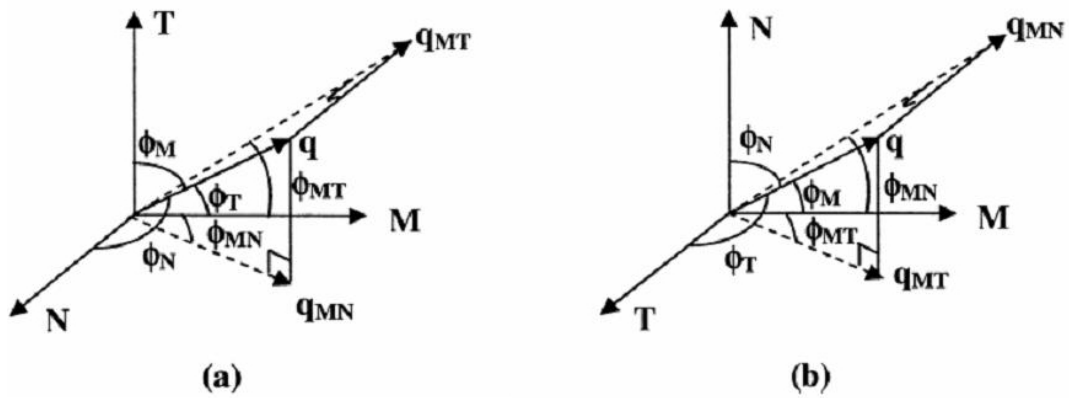


FIG. 2.11 – Orientation du vecteur d'onde : (a) projection dans le plan MdTd et (b) projection dans le plan MdNd [46].

$$\langle \cos^2(\phi_{Td}) \rangle = \frac{\tan^2(\phi_{MdTd})}{1 + \tan^2(\phi_{MdNd}) + \tan^2(\phi_{MdTd})} \quad (2.5)$$

Les valeurs des  $\cos^2(\phi_i)$  obtenues par les équations 2.3, 2.4 et 2.5, sont ensuite reportées dans le diagramme ternaire d'orientation. D'une façon très simple, les formulations qui auront la normale aux entités diffusantes orientée aléatoirement dans la matrice (cf. Cas isotrope Figure 2.12(a)) seront localisées à l'intersection des trois bissectrices.

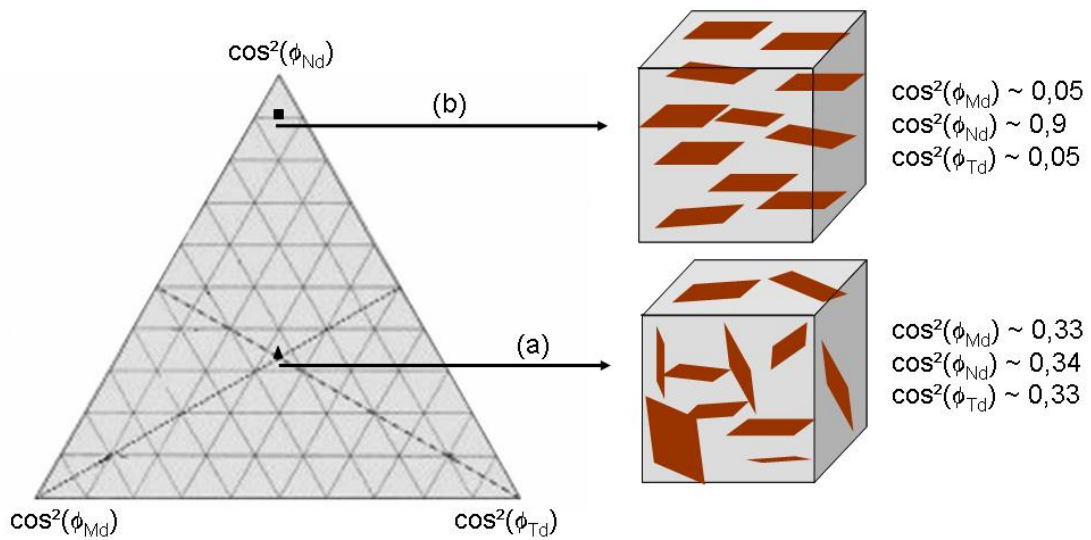


FIG. 2.12 – Exemple de construction du diagramme de Wilchinsky : (a) cas isotrope, (b) cas orienté.

De même, dans un autre cas extrême, où la normale des entités diffusantes est orientée parallèlement à une direction, on se localisera proche du sommet correspondant (cf. cas orienté Figure 2.12(b)). La quantification de l'orientation des particules de montmorillonite et des lamelles cristallines sera faite à partir des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles. En effet, en diffusion des rayons X, l'exploitation azimutale d'une seule tache de diffusion permet de remonter à l'orientation des lamelles cristallines. Pour les lamelles cristallines l'exploitation angulaire est faite au vecteur d'onde  $q^*$ , défini précédemment, et pour les particules d'argile, on considère leur orientation moyenne pour un vecteur d'onde compris entre 0,2 et 0,3  $\text{nm}^{-1}$ .

#### 2.4.1.5 Analyse Enthalpique Différentielle (*Differential Scanning Calorimetry*)

La mesure de la capacité calorifique massique à pression constante  $C_p$ , en fonction de la température, permet de caractériser les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse de la phase amorphe et la fusion de la phase cristalline dans le cas des polymères semi-cristallins. Elle permet également d'identifier et de quantifier les **différentes phases cristallines** en présence et leurs **proportions** dans le matériau.

Les essais ont été réalisés avec une DSC7 Perkin Elmer, après calibration à l'indium et au zinc. Des échantillons d'environ 10mg sont encapsulés dans une coupelle en aluminium puis placés dans le four de la DSC.

Une analyse enthalpique anisotherme a été réalisée, sous balayage d'azote sec, en plusieurs étapes.

##### **Protocole adopté pour les nanocomposites à matrice polyéthylène :**

- une stabilisation de la température pendant 1 minute à 15 °C,
- une montée en température, jusqu'à 180 °C à 10 °C/min, donne accès au comportement thermique des échantillons après leur mise en œuvre ( $T_{f1}$  : température de fusion,  $\Delta H_{f1}$  : enthalpie de fusion)
- une stabilisation, à 180 °C pendant 1 minute, efface l'histoire thermique du matériau,
- une descente en température, de 180 °C à 15 °C à 10 °C/min, permet la cristallisation des différents échantillons dans les mêmes conditions ( $T_{c1}$  : température de cristallisation),
- une remontée en température, de 15 °C à 180 °C à 10 °C/min, donne le comporte-

ment thermique des échantillons ayant subi les mêmes conditions de refroidissement.

### Protocole adopté pour les nanocomposites à matrice polyamide [13] :

- une stabilisation de la température pendant 1 minute à 30 °C,
- une montée en température, jusqu'à 260 °C à 10 °C/min
- une stabilisation, à 260 °C pendant 1 minute,
- une descente en température, de 260 °C à 30 °C à 10 °C/min,
- une remontée en température, de 30 °C à 180 °C à 10 °C/min.

Le **taux de cristallinité**  $X_c$  est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (2.6)$$

avec  $\Delta H_f$  enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré,  
 $\Delta H_f^0$  enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique, égal à 290 J/g pour le PE.

Pour le PA6, les données de la littérature pour  $\Delta H_f^0$  varient entre 190 et 278 J/g [6] mais une majorité des auteurs s'entend pour prendre  $\Delta H_f^0$  de la phase  $\alpha$  de 230 J/g. Lorsque le polymère est chargé, son enthalpie de fusion doit être corrigée par un facteur  $\frac{1}{1-\phi}$ , où  $\phi$  est le taux massique d'argile.

## 2.4.2 Caractérisation mécanique

### 2.4.2.1 Analyse Mécanique Dynamique

L'analyse mécanique dynamique (spectroscopie mécanique ou DMA) a permis d'étudier l'évolution du **comportement viscoélastique** des matériaux composites de l'étude. Les essais ont été réalisés sur un spectromètre mécanique automatisé. Il s'agit d'un pendule de torsion fonctionnant en régime harmonique forcé, à des fréquences comprises entre  $10^{-5}$  et 5 Hz.

Les résultats ont été obtenus à une fréquence de 1 Hz, à pression d'hélium constante, pour un balayage en température de 1 °C/min. Un traitement préalable, pendant 6 heures à 80 °C sous vide, est appliqué aux échantillons de polyamide pour évacuer l'eau.

Les échantillons testés sont de type parallélépipèdes rectangles dont les dimensions sont :  $10\text{mm} < L < 14\text{mm}$ ,  $2\text{mm} < l < 3\text{mm}$  et  $60\mu\text{m} < e < 120\mu\text{m}$ . Étant données les incertitudes liées aux valeurs des modules déterminés par spectrométrie mécanique, propor-

tionnelles au cube de l'épaisseur de l'échantillon, les courbes du module de conservation,  $G'(T)$ , et du module de perte,  $G''(T)$ , sont recalées à l'état vitreux avec les valeurs données par le modèle de Tandon et Weng [99].

Les courbes de variation du module de conservation en fonction de la température montrent les transitions caractéristiques du polymère.

**Dans le polyéthylène** trois relaxations sont généralement identifiées [100] :

- $T_\gamma \sim -130$  et  $-100$  °C qui correspond à la température de relaxation principale de la phase amorphe,
- $T_\beta \sim -20$  °C qui est présente dans les polyéthylènes branchés ( $>10\%$ ), qui correspond à des mouvements de rotation des branchements,
- $T_\alpha \sim 10$  à  $70$  °C, de plus faible intensité, qui correspond à des mouvements de rotation des chaînes dans la phase cristalline.

Dans la littérature il y a polémique entre  $T_\gamma$  et  $T_\beta$  pour la relaxation principale. Dans notre étude il s'agira de  $T_\gamma$ . D'autre part, comme l'Éraclène est peu branché, seules  $T_\gamma$  et  $T_\alpha$  sont réellement perceptibles. De plus, la gamme de température balayée pour nos matériaux d'étales de  $-30$  à  $140$  °C.

**Dans le polyamide 6**, quatre relaxations sont identifiées [6] :

- $T_\gamma$ ,  $\sim -120$  °C, correspond aux mouvements localisés des séquences les plus flexibles de la structure moléculaire du nylon (séquences méthyléniques) qui ont lieu dans la phase amorphe et dans les régions cristallines défectueuses.
- $T_\beta$ ,  $\sim -40$  °C, est attribuée aux mouvements locaux des groupes polaires en interaction avec des molécules absorbées (eau, alcool, ...).
- $T_{\alpha_a}$ ,  $\sim 70$  °C, est attribuée aux mouvements coopératifs d'un plus grand nombre de segments de chaînes dans la phase amorphe impliquant la rupture des liaisons hydrogène. Elle est associée à la transition vitreuse.
- $T_{\alpha_c}$  (hypothétique),  $\sim 200$  °C, proche du point de fusion du polyamide, correspond à la mobilité des chaînes dans la phase cristalline par diffusion de défauts.

Le balayage en température des nanocomposites à matrice polyamide est étalé de  $-60$  à  $220$  °C, il nous permettra de suivre essentiellement l'évolution de  $T_{\alpha_a}$ .

### 2.4.2.2 Traction Uniaxiale

Des essais de traction ont été effectués sur une machine de traction MTS 1/ME munie d'une cellule de force de 100N et équipée de mors pneumatiques. La vitesse de déformation de l'échantillon ( $0,05 \text{ s}^{-1}$ ) est mesurée par le déplacement de la traverse, fixée à 60mm/min.

Les courbes de contrainte nominale en fonction de la déformation nominale donnent accès notamment au **module d'Young, à la contrainte d'écoulement et la déformation à rupture** des nanocomposites sous forme de films et de plaques. Le module élastique est défini par la méthode de la sécante à 3% de déformation [100].

Les échantillons sont de type haltère, découpés à partir des films de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur et des plaques de 0,1 à 1mm d'épaisseur. Les dimensions de la partie calibrée représentent une largeur de 4mm et une longueur utile de 24mm.

Dans le but d'observer des effets de texturation dans les films extrudés soufflés sur les propriétés mécaniques, 3 directions de sollicitation ont été testées : selon la direction d'extrusion Md, selon la direction transverse Td et enfin à  $45^\circ$  de Md (cf. Figure 2.6).

Les films de polyéthylène ont été testés à  $T_{\text{ambiante}}$ . Les films de polyamide sont conditionnés 24 heures dans une salle à température et humidité contrôlées, respectivement  $20^\circ \text{C}$  et 50% d'humidité relative, puis sont testés dans les mêmes conditions.



# Chapitre 3

## Caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion par analyse d'images ?

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Caractérisation de la dispersion par analyses d'images ?</b>	<b>78</b>
3.1.1	Développements récents . . . . .	78
3.1.2	À quelles échelles ? . . . . .	79
3.1.3	Et quels paramètres ? . . . . .	80
3.1.3.1	Paramètres morphologiques . . . . .	80
3.1.3.2	Paramètres de dispersion . . . . .	80
<b>3.2</b>	<b>Méthodologie adoptée . . . . .</b>	<b>82</b>
3.2.1	Description de la méthodologie développée . . . . .	82
3.2.2	Exemple de traitement statistique des données . . . . .	86
<b>3.3</b>	<b>Illustration de l'analyse d'images sur des nanocomposites à morphologie différente . . . . .</b>	<b>88</b>
3.3.1	Observation par microscopie optique . . . . .	88
3.3.2	Observation par microscopie électronique à transmission . . . . .	89
3.3.3	Résultats de l'analyse d'images . . . . .	90
<b>3.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>93</b>

---

L'objectif de ce chapitre est de proposer une méthodologie par analyse d'images de la caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion des particules d'argile dans une matrice polymère.

### **3.1 Caractérisation de la dispersion par analyses d'images ?**

Parmi toutes les techniques de caractérisation utilisées pour faire l'analyse de la dispersion de nanocomposites, la microscopie à transmission est celle qui permet d'obtenir le plus rapidement des paramètres morphologiques. C'est la technique qui a été utilisée pour cette étude. Néanmoins, compte tenu des hétérogénéités de dispersion des amas d'argile dans la matrice, il est indispensable de se baser sur une analyse statistique des paramètres de dispersion pour figer la morphologie réelle du nanocomposite.

#### **3.1.1 Développements récents**

Les premières analyses d'images utilisées par Dennis [61], Nam [79], Vanderhart [78], Marchant [80] n'étaient pas complètes. En effet, comme il a été montré dans la partie 1.4.3, ces auteurs se basent sur peu de données obtenues à partir d'un cliché de MET à très fort grandissement. De plus, peu de paramètres morphologiques étaient extraits, généralement longueur et épaisseur des amas, et aucun détail sur la méthodologie n'est donné.

Plus récemment, Fornes [14], ou encore Chavarria [101], ont développé des méthodologies d'analyse d'images MET statistiques, spécifiques aux nanocomposites à morphologie exfoliée. Entre autres, dans le cas de nanocomposites à matrice polyamide, ils se basent sur l'analyse de trois images prises à  $\times 60\,000$  et obtiennent ainsi un nombre conséquent de données. Ils quantifient la morphologie des nanocomposites par l'épaisseur moyenne, la longueur moyenne et le facteur de forme moyen des amas exfoliés. Ils introduisent également un paramètre très intéressant qui permet de comparer la qualité de l'exfoliation de différents systèmes : la densité de particules par  $\mu\text{m}^2$ .

La statistique qui est effectuée, compare également l'analyse en nombre et l'analyse en poids, plus représentative des valeurs moyennes de chaque paramètre. En effet, l'analyse en poids permettra de mieux distinguer le rôle que joue la population majoritaire sur les propriétés des nanocomposites. Néanmoins, les analyses statistiques de Fornes et Chavar-



### 3.1. Caractérisation de la dispersion par analyses d'images? 79

ria restent encore incomplètes.

Ainsi, pour mieux comprendre les mécanismes de dispersion de l'argile dans le fondu et aussi l'effet *nano* de renforcement des propriétés mécaniques des nanocomposites, il apparaît indispensable de :

- quantifier la morphologie à différentes échelles
- définir des paramètres morphologiques et une échelle de dispersion

#### 3.1.2 À quelles échelles ?

Pour considérer la morphologie des nanocomposites dans leur globalité, il est important d'apprécier différentes échelles d'observation et un nombre conséquent de clichés. En effet, si l'on s'en réfère au cliché de microscopie électronique à transmission sur la figure 3.1, il est possible de voir dans la matrice polymère des zones où coexistent des amas d'argile de différentes épaisseurs.

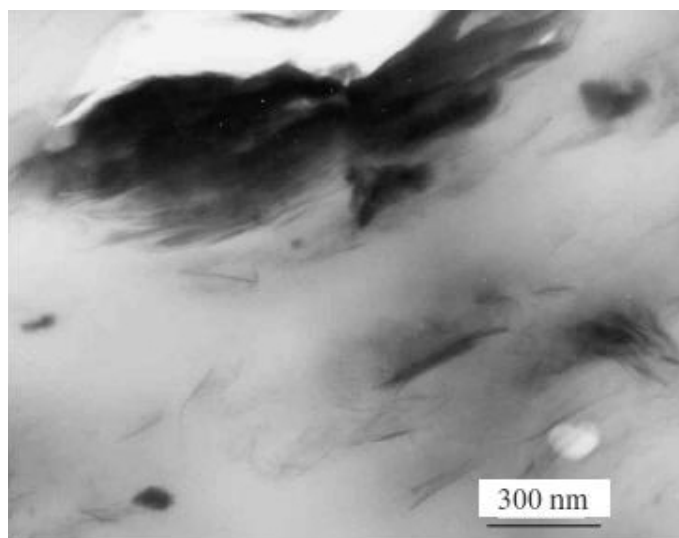


FIG. 3.1 – Illustration des hétérogénéités de taille d'amas d'argile d'un nanocomposite.

Ainsi, pour avoir une vision d'ensemble de la morphologie et de la dispersion, il faut balayer expérimentalement à la fois de très forts grossissements et de très faibles grossissements. Les grossissements utilisés en microscopie électronique à transmission pour analyser la dispersion à l'échelle du feuillet exfolié sont relativement élevés, typiquement de  $\times 50.000$  à  $\times 100.000$ . À ces grossissements, l'observation d'agglomérats de taille micro-

nique est difficile et elle est le plus souvent biaisée par leur faible fréquence d'apparition. Pour ces raisons, il est important de travailler aussi à plus faible grossissement aussi bien en microscopie électronique à transmission ( $\times 10.000$  par exemple), qu'en microscopie optique ( $\times 30$  par exemple), où il sera possible de visualiser les amas de plus grosse taille.

Après avoir défini les différentes échelles d'observation, il est important de définir les paramètres morphologiques ainsi qu'une échelle de dispersion, spécifique aux nanocomposites lamellaires. En particulier, la connaissance d'informations plus fines sur la dispersion comme la proportion d'amas de taille micronique présents dans la matrice, peut être un indice capital pour la compréhension des propriétés ultimes des nanocomposites.

### 3.1.3 Et quels paramètres ?

Dans ce travail, on distingue deux types de paramètre : les paramètres morphologiques qui concernent la géométrie des particules d'argile dans la matrice, et les paramètres de dispersion qui rendent compte de l'organisation des différents amas d'argile entre eux et de l'homogénéité de la morphologie du nanocomposite.

#### 3.1.3.1 Paramètres morphologiques

Les paramètres morphologiques de cette étude sont l'**épaisseur**, la **longueur** et le **facteur de forme** des amas d'argile. On définit ce dernier par le rapport de la longueur de l'amas sur l'épaisseur de l'amas.

Dans un premier temps, les travaux qui traitent de la caractérisation de la morphologie des nanocomposites lamellaires, se sont souvent contentés de ces paramètres pour quantifier la morphologie (cf. Partie 1.4.3.3). Trois paramètres de dispersion peuvent également être utilisés pour décrire la dispersion de l'argile dans les nanocomposites.

#### 3.1.3.2 Paramètres de dispersion

Tout d'abord, la **densité de particule** consiste à évaluer le nombre de particules présentes sur une surface donnée. Sa valeur donne rapidement un aperçu de l'état de dispersion et d'exfoliation de la montmorillonite. En effet, plus les plaquettes de montmorillonite seront exfoliées, plus la densité de particules par  $\mu m^2$  sera importante. En revanche, une faible densité de particules par  $\mu m^2$  sera un indicateur de la présence d'amas. Enfin, ce même paramètre, rapporté au taux de renfort inorganique introduit, nous permettra de détecter

### 3.1. Caractérisation de la dispersion par analyses d'images? 81

s'il y a évolution de la nanostructure lorsque l'on augmente le taux de renfort.

Les **distances interparticules** servent également à caractériser la dispersion et le degré d'exfoliation des amas d'argile. Deux directions ont été choisies et sont schématisées sur la figure 3.2 : la direction moyenne d'orientation des amas et la direction perpendiculaire à l'orientation moyenne des amas. En effet, en première approximation, plus ces dernières seront faibles, plus l'exfoliation à taux de renfort équivalent, sera bonne.

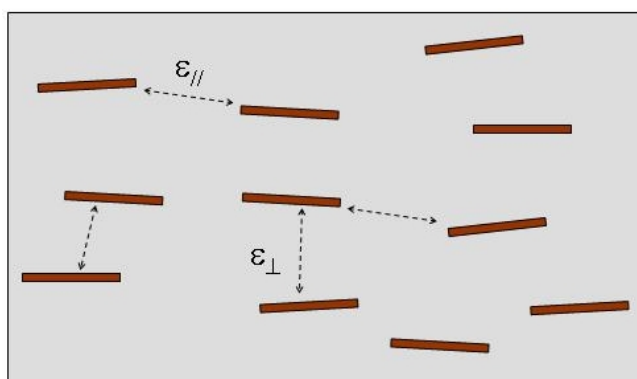


FIG. 3.2 – Définition des distances interparticules :  $\epsilon_{//}$  dans la direction moyenne d'orientation des amas et  $\epsilon_{\perp}$  dans la direction perpendiculaire à l'orientation moyenne des amas.

Enfin, pour prendre en compte et quantifier l'homogénéité de dispersion, il faut **quantifier les différentes proportions d'amas** qui coexistent dans la matrice. Dans notre étude, six familles d'amas sont définies pour classer les différentes particules de montmorillonite, selon leurs épaisseurs, comme schématisées sur la figure 3.3. On distinguera particulièrement la population d'amas de taille nanométrique<sup>1</sup> de la population d'amas d'argile non miscibles ou encore d'agrégats de taille micronique. Les paramètres morphologiques moyens obtenus pour chaque famille d'amas nous permettront de tester l'homogénéité de la morphologie.

Ainsi, l'introduction de paramètres comme la densité de particules, des distances interparticules et des différentes proportions d'amas, rend plus riche la description de la dispersion et de la morphologie des nanocomposites lamellaires. Dans la prochaine partie, seront décrites plus précisément l'approche statistique et la méthodologie adoptée dans ce travail.

<sup>1</sup>ici on considère l'épaisseur des amas d'argile

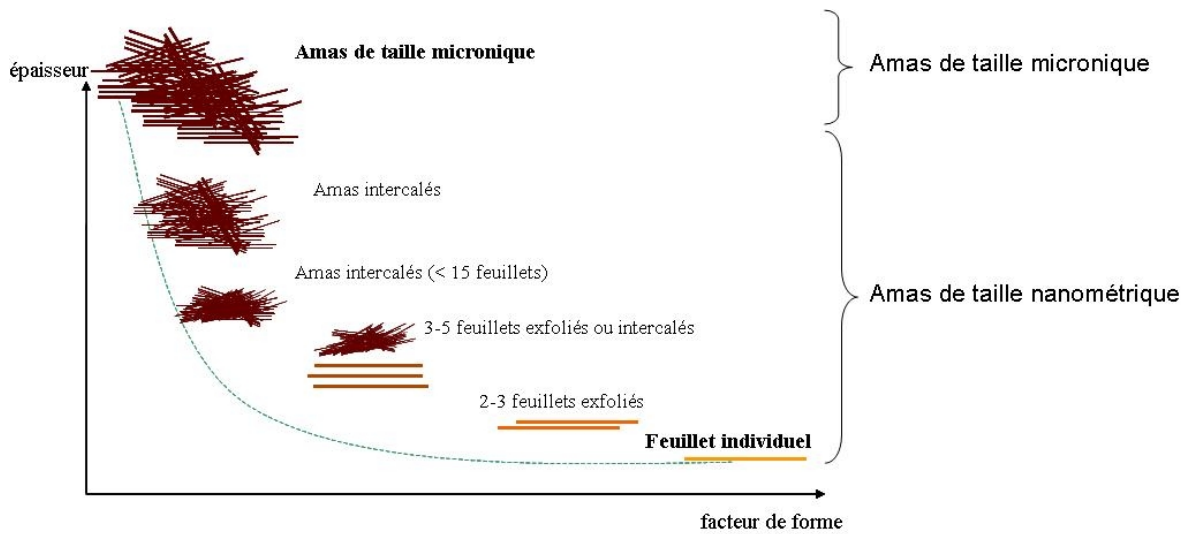


FIG. 3.3 – Définition des différentes classes d'amas utilisées pour l'analyse d'images.

## 3.2 Méthodologie adoptée

### 3.2.1 Description de la méthodologie développée

La description complète de la méthodologie a fait l'objet de la publication d'un article [102]. La méthode proposée est basée sur l'utilisation couplée de la microscopie électronique à transmission et de la microscopie optique.

Les images de microscopie optique ont été réalisées à faible grossissement pour vérifier la présence d'agglomérats d'argile non miscible dans la matrice (cf. Partie 2.4.1). Les images de microscopie électronique à transmission utilisées pour l'analyse d'images ont été acquises à trois grossissements, de 10.000, 50.000 et 100.000, afin d'observer l'organisation des amas d'argile à différentes échelles. De plus, pour garder une surface observée suffisamment grande à chaque grossissement, une image a été acquise à 10.000, quatre images à 50.000 et 10 images à 100.000.

Comme décrit dans la Figure 3.4, les mesures suivantes ont été effectuées manuellement à l'aide du logiciel EsiVision sur les différents types de particules de montmorillonite (plusieurs centaines en moyenne) et à tous les grossissements :

- longueur curviligne d'une particule ( $L$ ),
- épaisseur d'une particule ( $e$ ),
- distance inter-particulaire dans la direction parallèle à l'axe des amas ( $\varepsilon_{//}$ ),

- distance inter-particulaire dans la direction perpendiculaire ( $\varepsilon_{\perp}$ ).

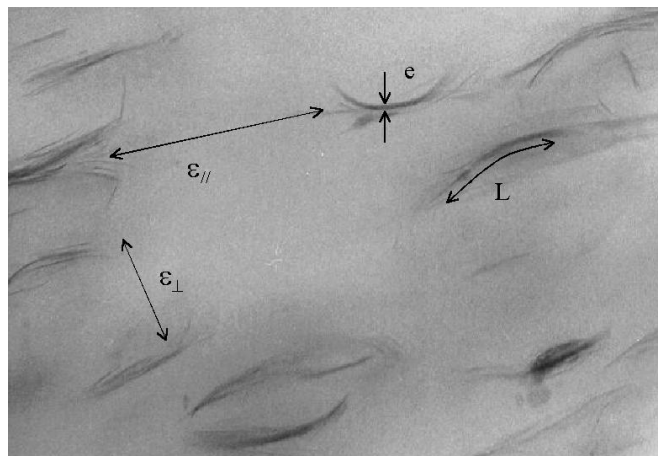


FIG. 3.4 – Définition des mesures effectuées sur les particules de montmorillonite.

De plus, le nombre de particules présentes sur les clichés de MET pris à un grossissement de 50.000, rapporté à la surface correspondante, permet de calculer la densité de particules par  $\mu m^2$ .

Afin d'estimer au mieux la taille et la proportion d'amas de montmorillonite dans la matrice, plusieurs corrections sont nécessaires :

(i) pour prendre en considération le fait qu'un amas de taille micronique ne représente pas le même poids statistique (*i.e.* % volumique) qu'un feuillet exfolié, le nombre  $N(e)$  de plaquettes composant un amas d'épaisseur  $e_{particule}$ , est calculé par l'équation 3.1 :

$$N(e) = \frac{e_{particule} + d_{001} - e_{plaquette}}{d_{001}} \quad (3.1)$$

où  $e_{particule}$  est l'épaisseur d'un amas (mesurée sur les images de microscopie électronique à transmission),  $d_{001}$  est la distance interfoliaire (mesurée par microscopie électronique à transmission ou par diffraction des rayons X) et  $e_{plaquette}$  est l'épaisseur d'une plaquette isolée, donnée par la littérature  $\sim 0,94$  nm [14, 101].

(ii) bien qu'un nombre plus important de clichés soit pris à fort grossissement, il convient de tenir compte de l'aire analysée. En effet, la surface analysée à partir d'une image acquise à un grossissement de 10.000 est 100 fois plus grande que celle obtenue

à partir d'un grossissement de 100.000. Ainsi, selon notre méthodologie, le nombre de feuillet  $N(e,y)$  d'un amas observé à un grossissement de  $y$  sera corrigé par la relation suivante :

$$N(e, y) = \frac{N(e)}{Y} * \left(\frac{y}{10000}\right)^2 \quad (3.2)$$

où  $Y$  représente le nombre de clichés de microscopie électronique à transmission pris au grossissement  $y$ .

À ce stade, le poids statistique  $V(e, y)\%$  d'un amas d'épaisseur  $e$  observé à un grandissement de  $y$  est défini par la relation suivante :

$$V(e, y)\% = \frac{N(e, y).100}{\sum_{\text{tous les amas}} N(e, y)} \quad (3.3)$$

(iii) Enfin, les données ont été regroupées en différentes classes afin d'en faciliter la lecture. Les familles d'amas sont définies selon l'épaisseur de la particule de montmorillonite, comme schématisées sur la figure 3.3. La surface critique au-delà de laquelle les particules de montmorillonite sont qualifiées d'amas microniques, a été choisie égale à  $0,02 \mu\text{m}^2$ . Cette valeur a été déterminée expérimentalement : c'est la surface la plus petite qui peut être mesurée à partir des images au grossissement de 10.000.

Étant donné le faible volume sondé par microscopie électronique à transmission ( $\sim 10^4 \mu\text{m}^3$ ), très peu d'amas microniques peuvent en moyenne être détectés. De ce fait, leur taille et leur proportion dans la matrice ne peuvent pas être évaluées précisément et directement. Aussi, en faisant l'hypothèse que le volume occupé par les amas d'argile dans la matrice est proportionnel aux surfaces projetées sur les clichés de microscopie électronique à transmission<sup>2</sup> (cf. Figure 3.5), il est possible de faire une estimation de la proportion d'amas micronique,  $\mu_{aggl}\%$ .

Cette dernière peut être déterminée par deux rapports de surface différents :

- Une première approche consiste à évaluer directement  $\mu_{aggl}\%$  par le rapport entre la surface d'occupation de la famille des amas de taille micronique ( $A_{micronique}$ ) et la surface théorique d'occupation des amas d'argile ( $A_{Theorique}$ ) :

$$\mu_{aggl}\% = \frac{A_{micronique}}{A_{Theorique}} \quad (3.4)$$

---

<sup>2</sup>Cette hypothèse est basée sur le fait que les observations sont réalisées sur des épaisseurs de lames minces similaires (cf. Partie 2.4.1.2)

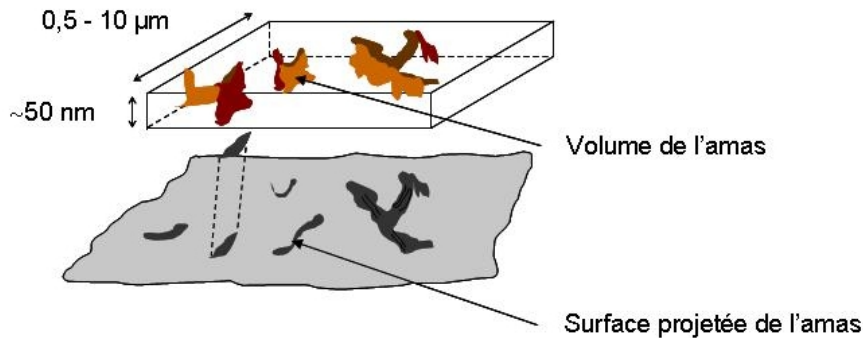


FIG. 3.5 – Calcul du taux d'amas micronique par estimation de la surface projetée des amas.

où la surface théorique  $A_{Theorique}$  est définie par la relation :

$$A_{Theorique} = \frac{\frac{w}{\rho_{argile}}}{\frac{w}{\rho_{argile}} + \frac{1-w}{\rho_{matrice}}} \quad (3.5)$$

où  $w$  est le pourcentage massique d'argile inorganique mesuré par analyse thermogravimétrique,  $\rho_{argile}$  est la masse volumique de la montmorillonite (fonction de la proportion d'inorganique contenue dans l'espace interfeuille  $\sim 1,6 \text{ g/cm}^3$  avec 30% d'inorganique et  $2,83 \text{ g/cm}^3$  pour des feuillets exfoliés [101]), et  $\rho_{matrice}$  est la masse volumique de la matrice. La surface occupée par les agglomérats de taille micronique peut être obtenue à partir de la série de clichés de microscopie électronique à transmission, mais également par microscopie optique.

- Aussi, quand le taux d'amas micronique est trop important<sup>3</sup> ( $\mu_{aggl\%} \rightarrow 1$ ), il est plus judicieux de calculer  $\mu_{aggl\%}$  à partir du rapport entre la différence de surface entre la surface théorique d'occupation des amas et la surface d'occupation de la famille des amas de taille nanométrique ( $A_{nano}$ ), (cf. Figure 3.3), ramenée à la surface théorique d'occupation des amas d'argile :

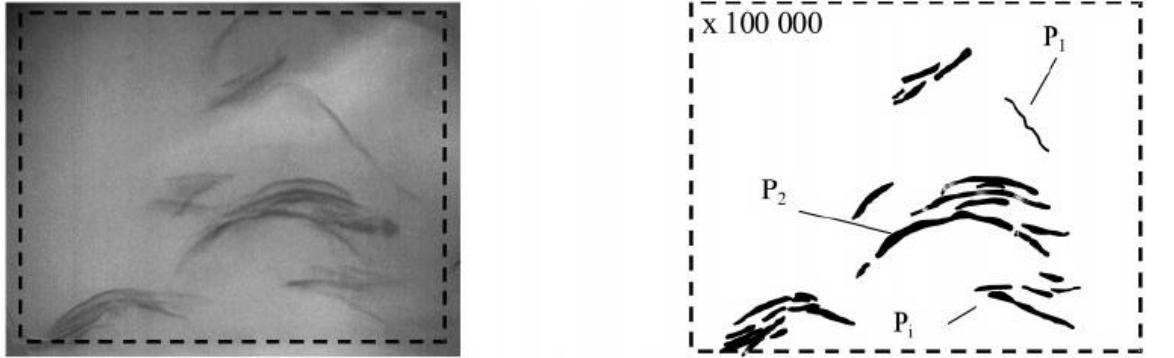
$$\mu_{aggl\%} = \frac{A_{Theorique} - A_{nano}}{A_{Theorique}} \quad (3.6)$$

En général, les équations (3.4) et (3.6) donnent un encadrement du taux d'amas microniques. Dans la suite de ce travail, la valeur du taux d'amas microniques la plus souvent utilisée est celle obtenue avec l'équation (3.6), car elle prend en compte la proportion de la famille d'amas de taille nanométrique observée.

<sup>3</sup>cf. Tableau 4.5

### 3.2.2 Exemple de traitement statistique des données

Un exemple de traitement des données par analyse d'images est reporté sur la figure 3.6.



Particule	famille d'amas	L (nm)	e (nm)	grossissement	$N(e)^a$	$N(e,y)^b$	$V(e,y)^c$	$v(e,y)\%$ <sup>d</sup>
$P_i(e,y)$	cf. Figure 3.3	$L_i$	$e_i$	y	Eq.3.1	Eq.3.2	Eq.3.3	Eq.3.7
$P_1$	feuillelet exfolié	57	1,2	100.000	1,07	10,7	0,17	0,14
$P_2$	2-3 feuillelets	120	3,8	100.000	1,81	18,1	0,29	0,25
$P_3$	2-3 feuillelets	60	4,2	50.000	1,93	12,1	0,19	0,16
$P_4$	3-5 feuillelets	155	13,7	10.000	4,39	4,39	0,07	0,06
$P_5$	amas micronique	282	75	10.000	22,17	22,17	0,35	0,62

<sup>a</sup> Nombre de feuillelets composant un amas d'épaisseur e.

<sup>b</sup> Nombre de feuillelets corrigé du grossissement d'observation.

<sup>c</sup> Pourcentage volumique moyen d'un amas d'épaisseur e, observé à un grandissement y, sans tenir compte de la proportion d'amas micronique.

<sup>d</sup> Pourcentage volumique final d'un amas d'épaisseur e, observé à un grandissement y.

FIG. 3.6 – Exemple de traitement des données par analyse d'images.

Au final, le poids statistique  $v(e,y)\%$  d'un amas d'épaisseur e prend en compte le nombre de feuillelets qui le compose ( $N(e)$ ), le grandissement y auquel il est observé et le taux d'amas microniques présents dans la matrice ( $\mu_{aggl}\%$ ). Le poids statistique est donné par la relation suivante :

$$v(e,y)\% = V(e,y)\% * \frac{1 - \mu_{aggl}\%}{\sum_{famillenanano} V(e,y)\%} \quad (3.7)$$

avec,  $\sum_{famillenanano} V(e,y)\%$  qui correspond à la proportion d'amas de la famille nano, obtenue avec l'équation (3.3).





### 3.3 Illustration de l'analyse d'images sur des nanocomposites à morphologie différente

Pour illustrer la méthodologie d'analyse d'images, trois nanocomposites avec des morphologies différentes ont été analysés (cf. Chapitre 2) :

- un nanocomposite à matrice polyamide 6 avec 5% d'argile, PA/5,
- un nanocomposite à matrice polyéthylène avec 20% de compatibilisant de haute masse molaire AM et 5% d'argile, PE/MA20/5,
- un nanocomposite à matrice polyéthylène avec 20% de compatibilisant de faible masse molaire PEa et 5% d'argile, PE/PEa20/5.

#### 3.3.1 Observation par microscopie optique

La figure 3.7 présente les images de microscopie optique à faible grossissement des nanocomposites à matrice polyéthylène. Dans ces conditions, on observe les particules d'argile agrégées (de gros diamètre) et mal dispersées dans la matrice, qui sont difficilement observables par microscopie électronique à transmission.

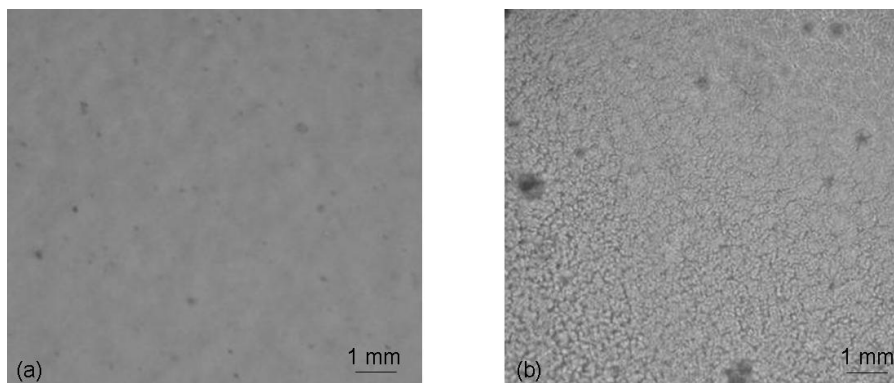


FIG. 3.7 – Observations par microscopie optique des nanocomposites (a) PE/MA20/5 et (b) PE/PEa20/5.

Ces observations mettent en évidence la présence d'amas de grande taille ( $\phi \sim 0,4mm$ ) dans le nanocomposite PE/PEa20/5 et de plus petite taille ( $\phi \sim 0,1mm$ ) dans le nanocomposite PE/MA20/5.

À la même échelle, le nanocomposite PA/5 ne présente pas d'agrégat. À plus fort grossissement, visualise-t-on des agrégats? Ces derniers sont-ils plus petits?

### 3.3.2 Observation par microscopie électronique à transmission

Comme on peut le voir sur ces clichés *selectionnés* de microscopie électronique à transmission, cf. Figure 3.8, les nanocomposites PA/5 et PE/MA20/5 présentent une morphologie similaire où les amas d'argile semblent bien dispersés dans la matrice comparativement au nanocomposite PE/PEa20/5. Néanmoins, toujours d'un point de vue qualitatif, la taille des amas d'argile semble moins épaisse et la dispersion plus homogène dans la matrice polyamide. De plus, à la différence du nanocomposite PE/PEa20/5, les nanocomposites PA/5 et PE/MA20/5 ne présentent pas d'agglomérat de grande épaisseur ( $e < 100$  nm).

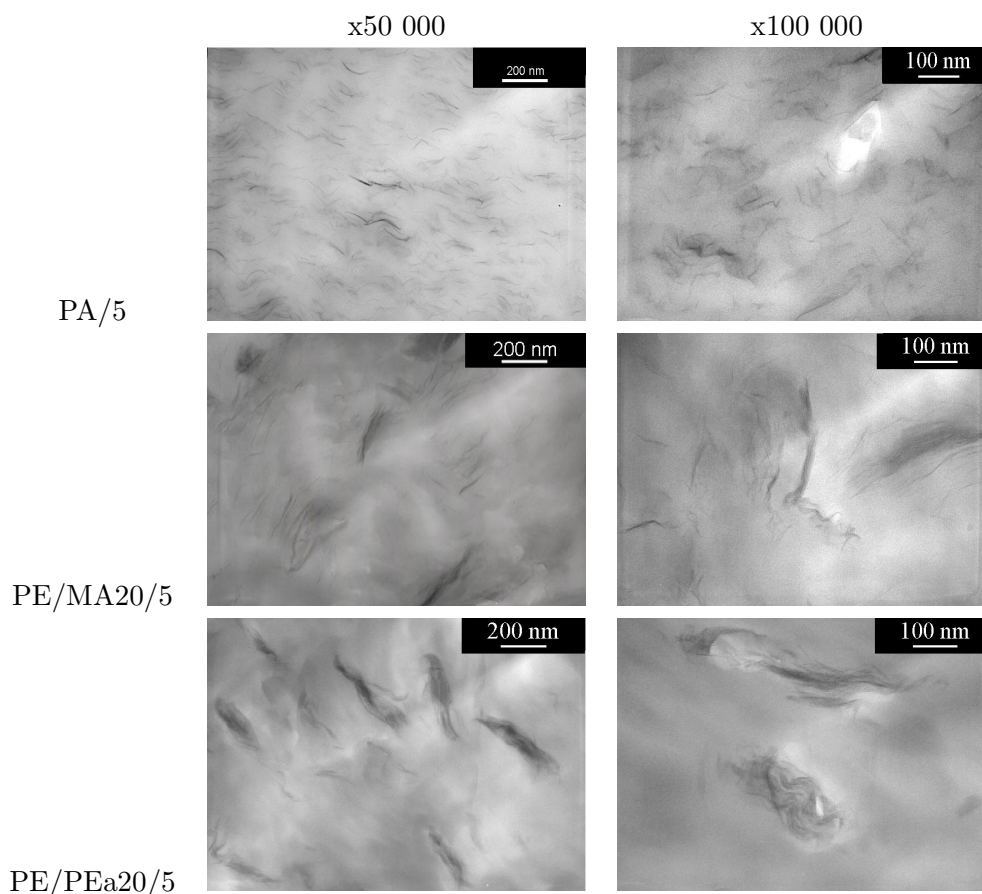


FIG. 3.8 – Observations MET des nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa20/5.

Ainsi, en considérant seulement les observations par microscopie électronique à transmission, il est impossible de conclure plus précisément sur la morphologie des nanocompo-

sites : le PA/5 présente une morphologie exfoliée, le PE/MA20/5 une morphologie mixte exfoliée - intercalée et le PE/PEa20/5 une morphologie intercalée.

### 3.3.3 Résultats de l'analyse d'images

L'analyse statistique réalisée pour quantifier la morphologie des nanocomposites a été menée sur un grand nombre d'amas pour tous les nanocomposites. Elle permet de comparer globalement pour chaque classe d'amas :

- les **paramètres morphologiques moyens en volume** : l'épaisseur  $\langle e \rangle$ , la longueur  $\langle L \rangle$ , le facteur de forme des particules d'argile  $\langle FF \rangle$ ,
- les **paramètres de dispersions** : le pourcentage d'amas micronique  $\mu_{aggl\%}$ , les distances interparticules  $\langle \varepsilon_{//} \rangle$  et  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ , et la densité de particules par  $\mu m^2$ .

Les paramètres extraits sont résumés dans le tableau 3.1. La figure 3.9 représente la distribution en épaisseur, longueur et facteur de forme des amas d'argile des nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa20/5. Cette dernière permet de visualiser l'existence de plusieurs populations d'amas avec leurs tailles caractéristiques. Les courbes ont été construites à partir des valeurs et écart-types moyens de chaque classe d'amas (cf. Figure 3.3).

Tableau 3.1 – Paramètres extraits de l'analyse d'images pour les nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa20/5.

	Nombre d'entités analysées	$\mu_{aggl\%}$ (%)	$\langle e \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle FF \rangle$	$\langle \varepsilon_{//} \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ (nm)	densité de particules par $\mu m^2$
PA/5	274	0.9	5.9	66	12.9	100	62	200
PE/MA20/5	315	33	32	200	10.4	190	170	29
PE/PEa20/5	253	59	75	400	7	450	280	21

Tout d'abord, comme il a été observé sur les clichés de microscopie du nanocomposite PA/5, la montmorillonite est bien dispersée. Le taux d'amas microniques évalué avec la méthodologie d'analyse d'images est presque nul ( $\sim 0,9\%$ ). De plus, la distribution d'épaisseur des particules de montmorillonite, représentée sur la figure 3.9, illustre bien l'homogénéité de la morphologie du nanocomposite PA/5. Bien que celle-ci ne soit pas complètement exfoliée,  $\langle e \rangle \sim 5,9$  nm, les amas d'argile sont relativement fins. Ces

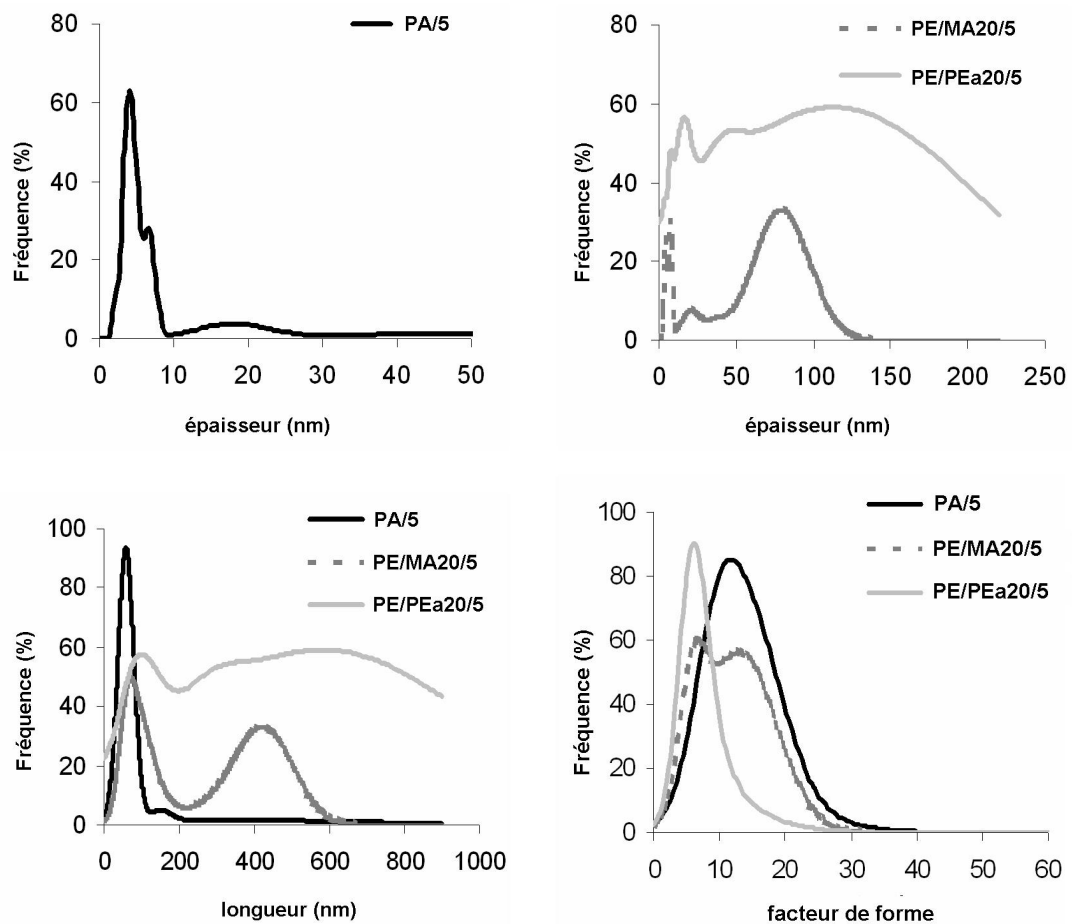


FIG. 3.9 – Distribution des épaisseur, longueur et facteur de forme des particules de montmorillonite dans les nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa20/5.

derniers sont composés en moyenne de 2 à 3 feuillets pour une longueur de 66 nm.

L'analyse quantitative réalisée sur le PE/MA20/5 confirme la différence de structuration de l'argile dans une matrice polyéthylène compatibilisée anhydride maléique par rapport à la structuration de l'argile dans une matrice polyamide 6 (cf. Figure 3.9). Le polyéthylène étant hydrophobe, la montmorillonite se disperse moins bien que dans une matrice plus polaire comme celle du polyamide 6. De ce fait, le nanocomposite PE/MA20/5 a une morphologie composée d'une double population d'amas qui ont les caractéristiques moyennes suivantes :  $e_1 \sim 9$  nm et  $L_1 \sim 100$  nm, et  $e_2 \sim 80$  nm et  $L_2 \sim 400$  nm. De plus, dans cette dernière population, on retrouve un tiers de l'argile sous la forme d'agglomérats de taille micronique.

Lorsque l'on diminue la masse molaire du compatibilisant, (cas du nanocomposite PE/PEa 20/5), le taux d'amas microniques est multiplié par deux, ce qui confirme les observations réalisées au microscope optique à faible grossissement (cf. Figure 3.7). On remarque également un effet similaire sur l'épaisseur et la longueur moyenne des amas d'argile. Ces derniers sont très épais, 75 nm, comparée à l'épaisseur d'un feuillet exfolié (0,94 nm [14, 101]). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Fornes [103], qui a montré une diminution de la taille des particules d'argile, longueur et épaisseur, avec une augmentation de la masse molaire de la matrice de nanocomposites polyamide - argile. Il explique que de plus hautes masses molaires introduisent des contraintes de cisaillement locales plus importantes dans le fondu. C'est la raison pour laquelle les systèmes de plus haute masse molaire seraient mieux exfoliés.

La densité d'amas par  $\mu m^2$  ou encore les distances interparticules sont des paramètres qui permettent également d'appréhender et de comparer le niveau de dispersion des nanocomposites. Les valeurs obtenues corréleront parfaitement les observations précédentes (cf Tableau 3.1). En effet, les distances interparticules les plus faibles et la densité la plus élevée sont obtenues dans l'ordre décroissant pour le nanocomposite PA/5 puis ensuite pour les nanocomposites PE/MA20/5 et enfin PE/PEa20/5.

Il faut noter toutefois que les écart-types obtenus pour la densité de particules et les distances interparticules sont relativement élevés. En moyenne, ils sont de l'ordre de 30% pour les nanocomposites à matrice polyéthylène et voisins de 10% pour les nanocomposites à matrice polyamide. Cela montre que la morphologie est plus hétérogène pour les nanocomposites à matrice polyéthylène que polyamide.

Enfin, on peut noter que les facteurs de forme moyen sont faibles ( $<13$ ). Même si l'on prend en compte le facteur de forme associé aux plaquettes exfoliées, la valeur théorique de 500 est loin d'être atteinte. Une discussion approfondie sur ce paramètre, sera réalisée dans le chapitre 4. Néanmoins, nous pouvons déjà nous poser la question de savoir si ce paramètre est bien estimé par la méthodologie d'analyses d'images.

### 3.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter une méthodologie de caractérisation quantitative de l'état d'exfoliation et de la dispersion des amas d'argile dans la matrice.

Pour ce faire, une procédure par analyses d'images de clichés de microscopie électronique à transmission et de microscopie optique a été développée. Elle permet une description très fine, autre que l'alternative intercalée *versus* exfoliée (cf. Partie 1.4), de la morphologie de nanocomposites à matrice polyamide et polyéthylène.

La méthodologie développée couvre différentes échelles de dispersion en estimant la proportion d'amas d'argile qui n'est pas miscible dans la matrice, mais aussi les dimensions géométriques ( $e$ ,  $L$ ) des entités dispersées, leur orientation spatiale ( $\varepsilon_{//}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$ ) et la densité de particules par  $\mu m^2$ .

Parmi les paramètres qui permettent de quantifier l'homogénéité de dispersion des nanocomposites la densité de particules par  $\mu m^2$  et les distances interparticules sont très performants. Néanmoins, il faut faire attention, pour ces deux paramètres, à l'échelle à laquelle on les acquiert. Entre autres, lorsque la morphologie du nanocomposite est composée d'amas éclatés assez éloignés les uns des autres, les distances interparticules et la densité de particules ne reflètent plus le même état d'exfoliation. La figure 3.10 illustre ce propos : à densité de particules égale, les distances interparticules, elles, sont différentes. Il apparaît donc indispensable, pour comparer le degré de dispersion atteint pour chaque

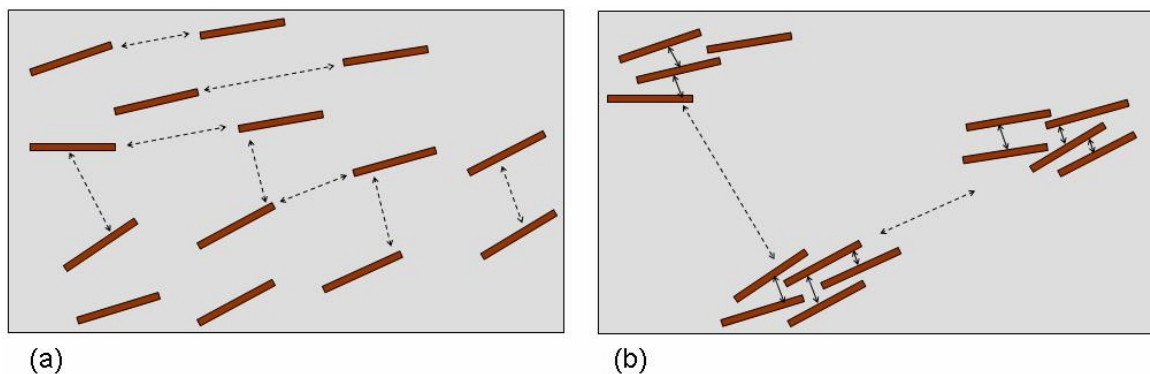


FIG. 3.10 – Exemples de morphologies de nanocomposite à iso-densité de particules et distances interparticules différentes : (a) amas bien dispersés, (b) amas éclatés mais dispersés.

nanocomposite, de se placer à l'échelle la plus représentative de la morphologie. Enfin,

l'utilisation combinée des deux paramètres, rend plus sûre la description du degré de dispersion des nanocomposites.

La principale limitation de la méthode proposée pour quantifier l'état d'exfoliation des plaquettes est qu'elle est basée sur la microscopie électronique à transmission, technique ne permettant l'analyse que de petits volumes (typiquement  $10^4 \mu m^3$ ). Dès lors, il est légitime de se demander si l'analyse d'images permet d'obtenir des informations représentatives du nanocomposite dans son ensemble (taille, proportion et facteur de forme des amas).



# Chapitre 4

## Validation de la méthodologie

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Influence du procédé de mise en œuvre sur la dispersion de l'argile . . . . .</b>	<b>96</b>
4.1.1	Analyse de la dispersion par diffraction des rayons X . . . . .	98
4.1.2	Observations par microscopie optique . . . . .	99
4.1.3	Observations par microscopie électronique à transmission . . . . .	99
4.1.4	Comparaison des morphologies par analyse d'images . . . . .	101
4.1.4.1	Analyse des amas de taille micronique . . . . .	102
4.1.4.2	Analyse des amas de taille nano . . . . .	103
4.1.4.3	Scénario de délamination . . . . .	103
4.1.4.4	Analyse des autres paramètres extraits de l'analyse d'images . . . . .	104
<b>4.2</b>	<b>Validation des paramètres expérimentaux . . . . .</b>	<b>107</b>
4.2.1	Paramètres morphologiques . . . . .	107
4.2.1.1	Détermination de la longueur des particules . . . . .	107
4.2.1.2	Détermination de l'épaisseur des particules . . . . .	113
4.2.2	Paramètres de dispersion . . . . .	120
4.2.2.1	Densité de particule . . . . .	121
4.2.2.2	Le taux d'amas immiscibles . . . . .	122
<b>4.3</b>	<b>Conclusion sur la caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion de nanocomposites à renforts lamellaires : les paramètres pertinents . . . . .</b>	<b>124</b>

---

L'objectif de ce chapitre est de valider les paramètres morphologiques extraits de la méthodologie d'analyse d'images (cf. Chapitre 3), avec d'autres techniques expérimentales. Il s'agira dans une première partie, de montrer que la méthodologie développée est suffisamment fine pour discriminer l'influence du procédé de mise en œuvre sur la dispersion de l'argile. Puis, dans une seconde partie, il s'agira d'effectuer des analyses complémentaires pour valider les paramètres morphologiques et de dispersion obtenus avec la méthodologie d'analyses d'images.

## 4.1 Influence du procédé de mise en œuvre sur la dispersion de l'argile

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la morphologie par analyse d'images de nanocomposites à matrice polypropylène mis en œuvre par voie fondu. Elle s'inspire principalement des travaux de Dennis [61] qui a étudié l'effet des conditions de mise en œuvre sur le degré d'exfoliation de nanocomposites à matrice polyamide.

Dans son étude, Dennis montre qu'il est possible de modifier la morphologie de nanocomposite à matrice polyamide en utilisant différentes conditions d'extrusion. La figure 4.1 montre différentes morphologies obtenues pour des intensités de cisaillement et des temps de séjour différents.

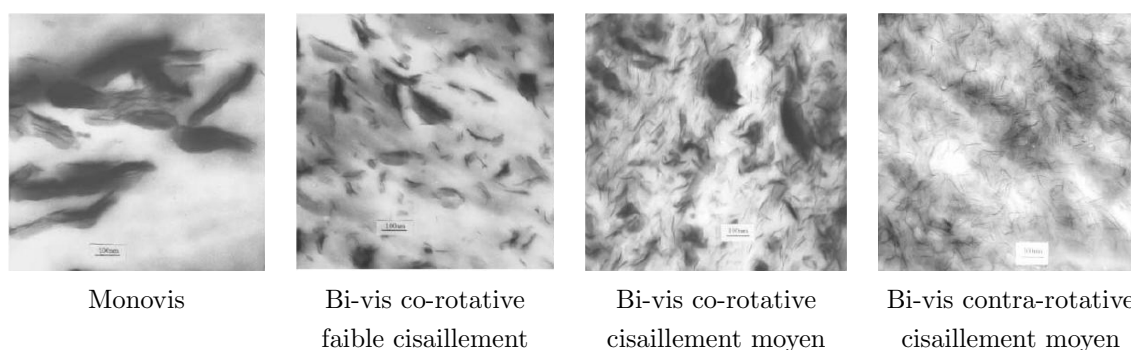


FIG. 4.1 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanocomposites à matrice polyamide obtenus pour différents profils de vis d'extrusion [61].

Dennis *quantifie* ces changements morphologiques par analyse d'images. Malgré un certain nombre de réserves<sup>1</sup> sur la représentativité de ces résultats d'analyse d'images,

<sup>1</sup>peu de données traitées et le volume sondé n'est pas représentatif de la morphologie du nano-

## 4.1. Influence du procédé de mise en œuvre sur la dispersion de l'argile

97

on constate l'effet de la mise en œuvre, du temps de séjour ainsi que du gradient de cisaillement, sur la dispersion de l'argile (cf. Tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Paramètres de dispersion obtenus par Dennis, en relation avec différents profils de vis d'extrusion, pour des nanocomposites à matrice polyamide [61].

Profil de vis	Gradient de cisaillement	Temps de résidence (s)	$d_{001}$ (Å)	Densité de particules <sup>a</sup>
monovis	-	141	32,2	4
bi-vis co-rotative	faible	67	36,2	7
-	moyen	153	37,7	16
bi-vis contra-rotative interpénétrée	moyen	102	38	14

<sup>a</sup> La densité de particules fait référence au nombre de particules exfoliées ou d'amas intercalés sur un cliché MET pris à x130.500.

L'idée de ce chapitre est donc de réaliser une étude similaire à celle de Dennis [61], sur des nanocomposites à matrice polypropylène, mis en œuvre par voie fondu, par Boucard [9]. Mais, nous nous attacherons avec la méthodologie développée d'identifier et d'expliquer plus finement les variations de la morphologie en accord avec la mise en œuvre.

Les composants de base (matrice polypropylène et compatibilisant polypropylène ma-léisé) utilisés pour l'élaboration des nanocomposites de cette étude sont les mêmes. Seules les conditions de mise en œuvre diffèrent (cf. Tableau 4.2). Une description précise de ces nanocomposites, chargés à 5% d'argile, est donnée dans la partie 2.3.1.

Tableau 4.2 – Description des nanocomposites à matrice polypropylène.

Nomenclature	Profil de vis	Gradient de cisaillement	Temps de résidence (s)
PP/T	monovis configuration transport	faible	60
PP/C	bivis configuration cisailant	fort	130
PP/NC	bivis configuration optimisé	moyen	185

composite (cf. Partie 1.4.3.3)

### 4.1.1 Analyse de la dispersion par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes reportés sur la figure 4.2, permettent de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire (cf. Partie 1.4.3.1).

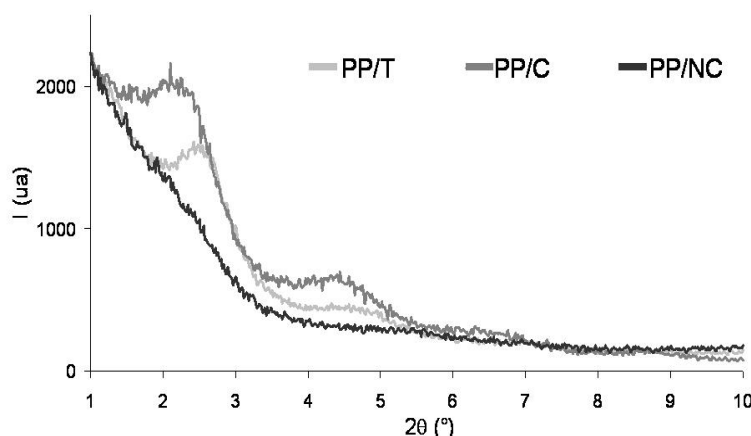


FIG. 4.2 – Cliché de diffraction des rayons X des nanocomposites à matrice polypropylène PP/T, PP/C, PP/NC réalisés dans différentes conditions de procédés.

Pour le nanocomposite PP/T, on observe deux pics de diffraction. Le premier pic, localisé à  $2\theta \sim 2,5^\circ$ , correspond à une distance d'intercalation de  $36 \text{ \AA}$ . Cette dernière correspond à la distance interfeuille avant la mise en œuvre de l'argile. Le second pic, moins bien résolu à  $2\theta \sim 4,7^\circ$ , est la première harmonique du pic à  $2\theta \sim 2,5^\circ$ . Il correspond à une distance d'intercalation voisine de  $19 \text{ \AA}$ . Ainsi, d'après cette analyse, lorsque l'on utilise une monovis, qui favorise le transport de la matière seulement, pour l'élaboration de nanocomposites à matrice polypropylène, l'intercalation de polymère dans l'argile n'est pas aboutie, et ce, en dépit de l'ajout de compatibilisant polypropylène maléisé.

Au contraire, lorsque l'on favorise le cisaillement pendant la mise en œuvre en utilisant un profil de vis majoritairement cisailant, PP/C, la distance interfeuille augmente légèrement,  $d_{001} \sim 40 \text{ \AA}$ . Cette même remarque est également valable sur le second pic de diffraction. Sa présence témoigne d'une régularité de l'empilement des feuillets.

Seul le nanocomposite PP/NC présente un diffractogramme sans pic de diffraction. Peut on, pour autant, affirmer que c'est le seul nanocomposite qui a une morphologie exfoliée ?

### 4.1.2 Observations par microscopie optique

La figure 4.3 présente les images de microscopie optique à faible grandissement des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC. Ces observations mettent clairement en évidence des agrégats de taille micronique,  $\phi \sim 0,3\mu m$ , dans le nanocomposite PP/T, qui est élaboré avec le plus faible gradient de cisaillement et temps de résidence dans l'extrudeuse (cf. Partie 2.3.1).

Pour les deux autres nanocomposites, les agglomérats sont moins gros, et ils sont présents en moins grande proportion, notamment pour le nanocomposite PP/NC.

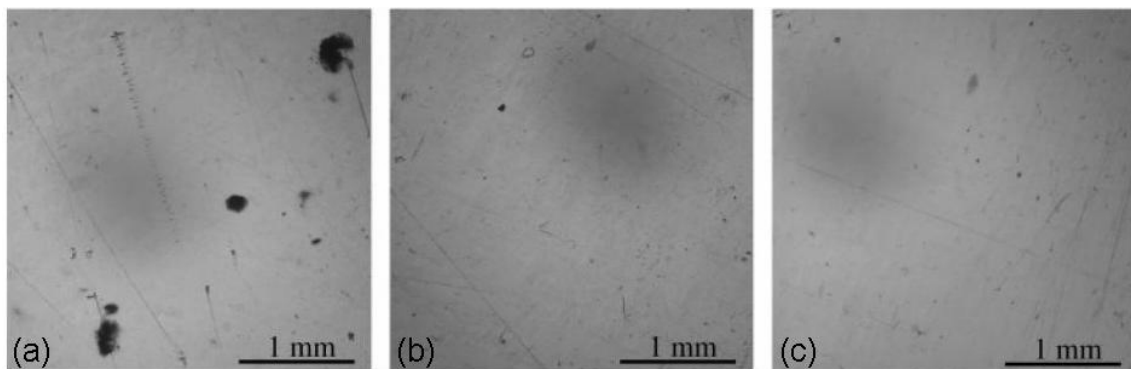


FIG. 4.3 – Observations par microscopie optique des nanocomposites (a) PP/T, (b) PP/C et (c) PP/NC.

À cette échelle, il est déjà possible de conclure sur l'effet du cisaillement et du temps de séjour, sur la dispersion de l'argile. Lorsque l'on augmente ces deux paramètres, il semblerait que cela ait un effet sur la taille et la proportion des agrégats d'argile non miscibles dans la matrice.

### 4.1.3 Observations par microscopie électronique à transmission

Etonnament, les clichés de microscopie électronique à transmission, cf. Figure 4.4, révèlent un état de dispersion similaire<sup>2</sup> quelles que soient les conditions de mise en œuvre alors que les diffractogrammes montraient au moins deux structurations différentes (cf. Figure 4.2).

<sup>2</sup>en faisant abstraction du contraste

Les plus forts grossissements, ( $\times 50\,000$  et  $\times 100\,000$ ), permettent de mieux estimer les

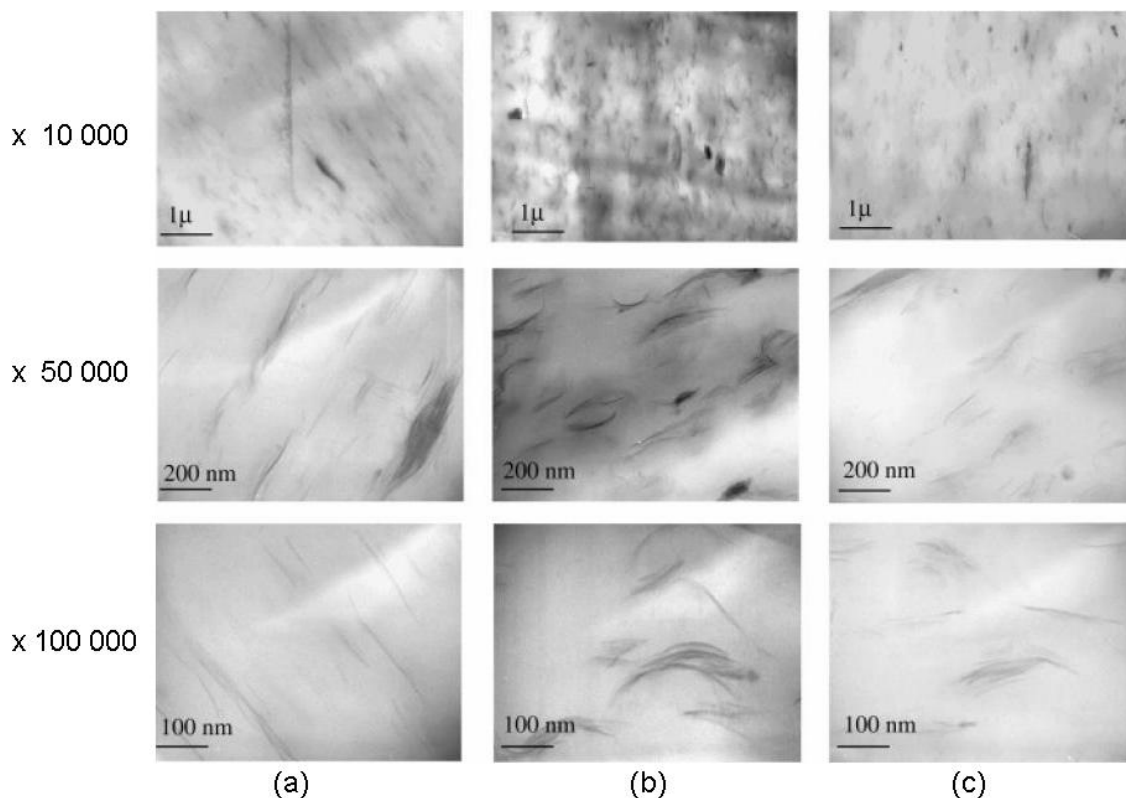


FIG. 4.4 – Observations par microscopie électronique à transmission des nanocomposites (a) PP/T, (b) PP/C et (c) PP/NC.

différences de morphologie entre les trois nanocomposites :

- Les nanocomposites PP/T et PP/NC présentent une très bonne dispersion où l'on voit bien les feuillets exfoliés répartis de façon homogène, dans la matrice. De plus, à cette échelle, leur orientation est régulière. Néanmoins, on peut discerner dans la matrice du PP/T, des amas de plus grosse taille ( $e \sim 100\text{nm}$ ).
- Dans le nanocomposite PP/C, des amas plus contrastés sont visibles. Ils semblent plus épais et présentent une forme plus courbée.

Ainsi, en se basant uniquement sur les observations par microscopie électronique à transmission, le nanocomposite qui présente la dispersion la plus aboutie et la plus fine est le nanocomposite réalisé sur le profil de vis transport, PP/T. Cependant, compte tenu des observations réalisées en microscopie optique qui montraient des agrégats pour ce même nanocomposite et des analyses par diffraction des rayons X, il est difficile de conclure. Il est alors indispensable de réaliser une étude plus approfondie par analyse d'images pour pouvoir quantifier le degré d'exfoliation et pour pouvoir faire le lien avec

la mise en œuvre.

#### 4.1.4 Comparaison des morphologies par analyse d'images

Les paramètres morphologiques et de dispersion, extraits avec la méthodologie d'analyse d'images, sont résumés dans le tableau 4.3. L'analyse a été réalisée sur un grand nombre de particules pour tous les nanocomposites.

Tableau 4.3 – Paramètres extraits de l'analyse d'images pour les nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC.

	Nombre d'entités analysées	$\mu_{aggl\%}$ (%)	$\langle e \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle FF \rangle$	$\langle \varepsilon_{//} \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ (nm)	densité de particules par $\mu m^2$
PP/T	445	51	71	400	11,8	100	160	58
PP/C	380	18	31	182	12,7	160	200	60
PP/NC	459	27	32	313	13,6	170	150	68

La figure 4.5 rapporte la proportion de chaque classe d'amas (cf. Figure 3.3). On constate que l'augmentation du gradient de cisaillement et du temps de séjour (PP/T vs PP/C) a une incidence sur leurs proportions.

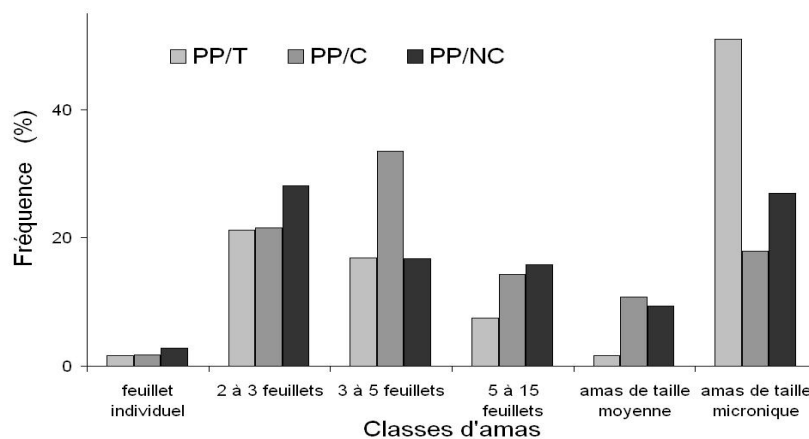


FIG. 4.5 – Comparaison des proportions des différentes classes d'amas des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC.

#### 4.1.4.1 Analyse des amas de taille micronique

Tout d'abord, si on considère la **population d'amas de taille micronique**<sup>3</sup> dans la matrice  $\mu_{aggl\%}$ , on constate qu'elle est présente en grande proportion dans le nanocomposite PP/T. En effet, la moitié de l'argile introduite se trouve sous la forme d'amas microniques ( $\mu_{aggl\%} \sim 51\%$ ). Lorsque l'on augmente le cisaillement dans le fondu et que l'on double le temps de séjour, PP/C, on s'aperçoit que le taux d'amas micronique diminue de moitié ( $\mu_{aggl\%} \sim 18\%$ ). Ce résultat est surprenant compte tenu des observations directes de l'état de dispersion par microscopie électronique à transmission, où PP/T semblait avoir la meilleure exfoliation. Cependant, les observations de microscopie optique confirment la présence de gros agrégats microniques dans le nanocomposite PP/T.

De plus, comme on peut le voir sur les figures 4.6 et 4.7, l'épaisseur et la longueur moyenne des amas de taille micronique, diminuent également avec le gradient de cisaillement et le temps de résidence. Ces différences de taille peuvent s'expliquer par des mécanismes de délamination différents que l'on expliquera par la suite après l'analyse des amas de taille nanométrique.

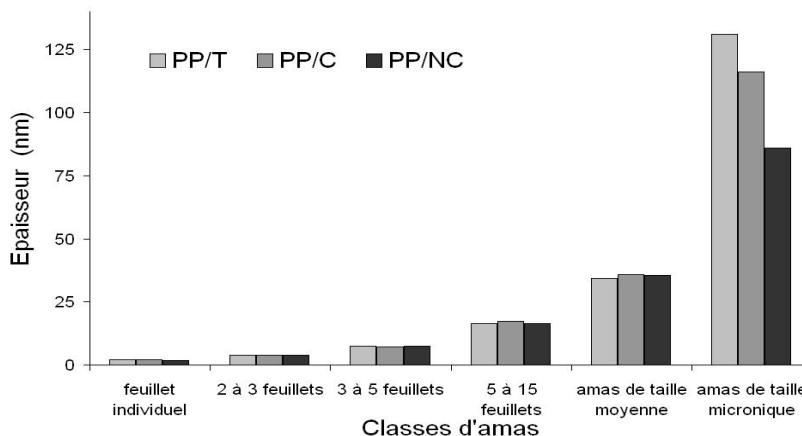


FIG. 4.6 – Comparaison des épaisseurs moyennes des différentes classes d'amas des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC.

<sup>3</sup>cf. Figure 3.3



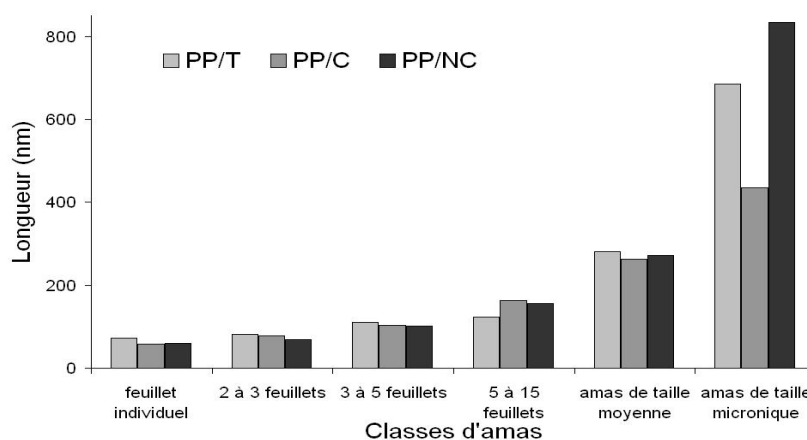


FIG. 4.7 – Comparaison des longueurs moyennes des différentes classes d'amas des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC.

#### 4.1.4.2 Analyse des amas de taille nano

Considérons maintenant la **population d'amas de taille nano**<sup>4</sup>. Tout d'abord, comme on peut le voir sur les figures 4.6 et 4.7, l'épaisseur et la longueur moyenne sont identiques pour chaque classe d'amas de taille nano.

Ensuite, les résultats d'analyse d'images montrent qu'il y a une différence de degré d'exfoliation entre PP/T et PP/C.

En effet, sur la figure 4.5 on peut voir que les amas de taille nano de PP/C sont composés en moyenne de 3 à 5 feuillets par amas, alors qu'ils sont composés de 2 à 3 feuillets dans le nanocomposite PP/C.

Les amas du PP/NC sont également composés de 2 à 3 feuillets. En revanche, leur proportion dans la matrice est beaucoup plus importante comparée au nanocomposite PP/T (73% contre 49%, cf. Tableau 4.3).

#### 4.1.4.3 Scénario de délamination

Pour expliquer les différentes morphologies générées par les profils de vis pur transport, T, pur cisailant, C, et optimisé, NC, on peut s'appuyer sur les travaux de Fornes [103] et Dennis [61]. Leurs études relient en deux temps l'exfoliation des particules d'argile en fonction du design du profil de vis et du temps de résidence dans l'extrudeuse. On retrouve ces deux temps lorsque l'on compare les morphologies des nanocomposites PP/T et PP/C.

<sup>4</sup>cf. Figure 3.3

Dans le cas du **profil de vis T, type transport**, les conditions de cisaillement ne sont pas suffisantes pour pouvoir casser tous les agglomérats d'argile en particule primaire<sup>5</sup>. Cependant, on suppose que pendant l'extrusion, les particules primaires sont effeuilletées en amas de taille nanométrique, par l'effet de la diffusion des chaînes polymères dans l'espace interfeuille. Ce qui expliquerait pourquoi le nanocomposite PP/T a une forte proportion d'amas immiscibles,  $\mu_{aggl\%} \sim 51\%$ , et des amas de taille nanométrique très fins composés de 2 à 3 feuillets (cf. Figure 4.8).

Au contraire, dans le cas du **profil de vis C, type cisailant**, on obtient une bonne dispersion uniquement par effet mécanique. En effet, les contraintes imposées pendant la mise en œuvre sont suffisantes pour casser les agglomérats d'argile en agrégats puis les agrégats en particules primaires, et enfin en amas d'épaisseur nanométrique. Ici c'est le cisaillement qui prévaut sur le transport de la matière. La diffusion du polymère n'est pas favorisée et le pelage des particules est moins abouti. Ce qui expliquerait pourquoi le nanocomposite PP/C a beaucoup moins d'amas microniques,  $\mu_{aggl\%} \sim 18\%$ , et des amas de taille nano composés de 3 à 5 feuillets avec proportionnellement moins d'amas composés de 2 à 3 feuillets (rapport proportion 2 à 3 feuillets sur 3 à 5 feuillets de PP/T  $\sim 58\%$  et PP/C  $\sim 40\%$ ).

Ces deux scénarios d'exfoliation sont schématisés sur la figure 4.8.

En complément, le **profil de vis NC, type optimisé** a été développé par Boucard et al. [9] afin d'obtenir une bonne exfoliation. Le profil optimisé est une excellente illustration de la combinaison des deux effets diffusion/pelage et cisaillement. En effet, pour le profil NC, on augmente par rapport au profil T le temps de séjour ( $\times 3$  cf. Tableau 4.2) et on optimise le cisaillement par rapport au profil C. Ainsi, l'augmentation du ratio cisaillement/transport mène à une plus faible proportion d'amas de taille micronique,  $\mu_{aggl\%} \sim 27\%$ , et des amas de taille nanométrique de plus faible épaisseur, 2 à 3 feuillets en moyenne.

#### 4.1.4.4 Analyse des autres paramètres extraits de l'analyse d'images

Les autres paramètres extraits avec la méthodologie d'analyse d'images sont récapitulés dans le tableau 4.3.

---

<sup>5</sup>amas intercalés d'épaisseur comprise entre 10 et 50 nm (cf. Figure 3.3)

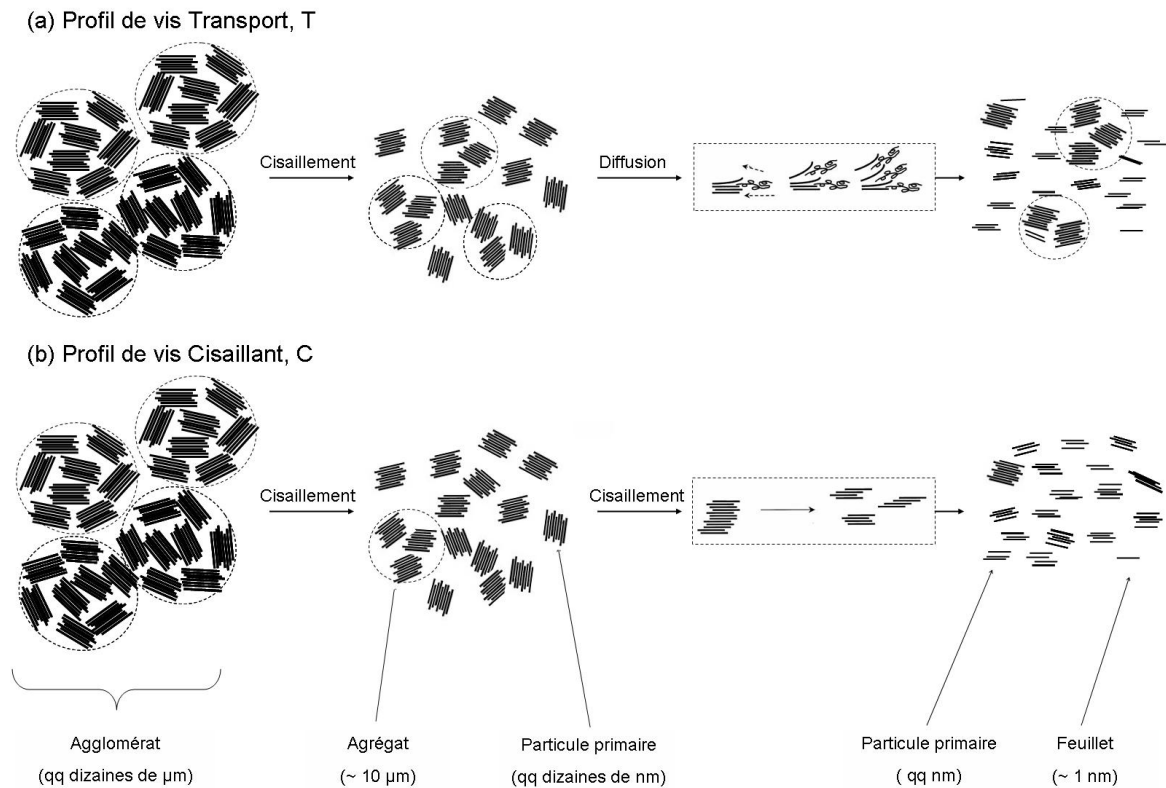


FIG. 4.8 – Scénarios d'exfoliation possibles en fonction du procédé : (a) profil de vis transport (PP/T) et (b) profil de vis cisaillant (PP/C).

Compte tenu des incertitudes sur les distances interparticules mesurées pour les trois nanocomposites,  $\sim 90\text{nm}$ , on ne peut pas considérer qu'elle soient significatives. Elles sont du même ordre de grandeur que celles du nanocomposite PE/MA20/5, analysé dans le chapitre précédent (cf. Partie 3.3).

Les densités de particules par  $\mu\text{m}^2$  augmentent avec l'optimisation du rapport cisaillement/transport pour le profil NC. Malheureusement, les incertitudes étant au minimum égales à 10%<sup>6</sup>, nous ne sommes pas en mesure de dire si les différences de densité de particules observées entre les trois nanocomposites sont significatives ou non. En revanche, dans une étude réalisée par Chavarria [101] sur la morphologie par analyse d'images de nanocomposites à matrice polyamide avec 3,7% d'argile<sup>7</sup>, la densité de particules par  $\mu\text{m}^2$  est de 550 pour des amas d'épaisseur moyenne 2,2 nm. Cela montre bien que les

<sup>6</sup>incertitude minimum calculée à partir des morphologies les plus homogènes

<sup>7</sup>taux d'inorganique

nanocomposites à matrice polypropylène ne sont pas exfoliés complètement.

Enfin, tout comme dans l'étude du chapitre 3 (cf. Partie 3.3), les facteurs de forme moyens sont très faibles,  $\sim 14$ , et ce, même pour les feuillets exfoliés (cf. figure 4.9).

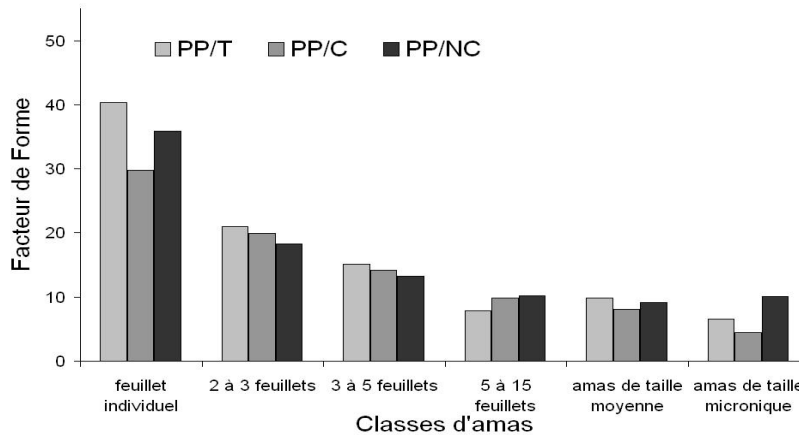


FIG. 4.9 – Comparaison des facteurs de forme moyens des différentes classes d'amas des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ces faibles facteurs de forme :

- Le facteur de forme théorique de l'argile introduite est plus faible.
- Les feuillets sont cassés lors de l'élaboration et la mise en forme.
- Lors de la préparation les grilles de microscopie par ultramicrotomie, les feuillets sont coupés. Dès lors, il devient extrêmement peu probable d'observer la longueur initiale des plaquettes et le facteur de forme mesuré n'est pas le facteur de forme réel.
- La flexibilité des plaquettes et la forme globale des amas de plaquettes font que la mesure est faussée. Van Es [75] a par exemple montré que là où l'on semblait voir deux plaquettes accolées, il pouvait en réalité n'y en avoir qu'une seule.

En conclusion à cette partie, on peut se demander si la détermination de la longueur d'une particule d'argile à partir d'images de microscopie électronique à transmission est la façon la plus adaptée pour le faire ? Plus généralement, étant donnés les faibles volumes sondés par microscopie électronique à transmission, la morphologie obtenue par analyse d'images est-elle représentative du nanocomposite dans son ensemble ?

## 4.2 Validation des paramètres expérimentaux

Le but de cette partie est de vérifier la validité des différents paramètres extraits de l'analyse d'images. Pour ce faire, plusieurs expériences complémentaires seront réalisées pour valider les paramètres morphologiques et de dispersions obtenus par analyse d'images.

### 4.2.1 Paramètres morphologiques

Dans les deux exemples de morphologie traités, on a pu constater que les facteurs de forme mesurés étaient très faibles, ( $<15$ ), par rapport à ceux donnés dans la littérature, (de l'ordre de 500). Dans cette partie, principalement deux hypothèses, concernant l'évaluation de la longueur et l'épaisseur des particules d'argile, seront vérifiées.

#### 4.2.1.1 Détermination de la longueur des particules

Compte tenu des contraintes imposées pendant l'extrusion des mélanges de nanocomposite, il n'est pas exclu que les particules d'argiles se cassent pendant la mise en œuvre. Pour vérifier cette hypothèse, nous pouvons regarder les particules d'argile en solution en microscopie environnementale (ESEM).

#### Observation en microscopie environnementale des particules en solution

La microscopie environnementale en mode WET Stem, est une technique expérimentale très efficace pour observer la forme et les dimensions de particules hydratées [98]. Elle est donc adaptée à la détermination des diamètres moyens des particules d'argile.

Pour parvenir à déterminer les caractéristiques géométriques des particules 2 voies ont été explorées. La première consiste à disperser dans une solution aqueuse une argile à dominante polaire (modifiée par des groupements alcool). La seconde consiste à analyser l'argile résiduelle après calcination<sup>8</sup> d'un mélange nanocomposite réalisé à partir de cette même argile et du polyamide 6. Ces deux échantillons ont été observés dans un premier temps à l'état hydraté, puis, en baissant la température de la platine Peltier<sup>9</sup>, à l'état deshydraté. Sur les clichés de WET Stem, le contraste est de type champ sombre annulaire. C'est à dire que les particules d'argile apparaîtront en clair sur les clichés de WET Stem, contrairement à nos observations en microscopie électronique à transmission. Sur la figure

---

<sup>8</sup>à 600 ° c pendant 4 heures

<sup>9</sup>cf. Chapitre 2

4.10, on peut voir, à l'état hydraté, les particules d'argile sans orientation particulière, le plus souvent à plat et de temps en temps sur la tranche. A l'état déshydraté, l'orientation des amas n'est pas modifiée et le contraste est bon.

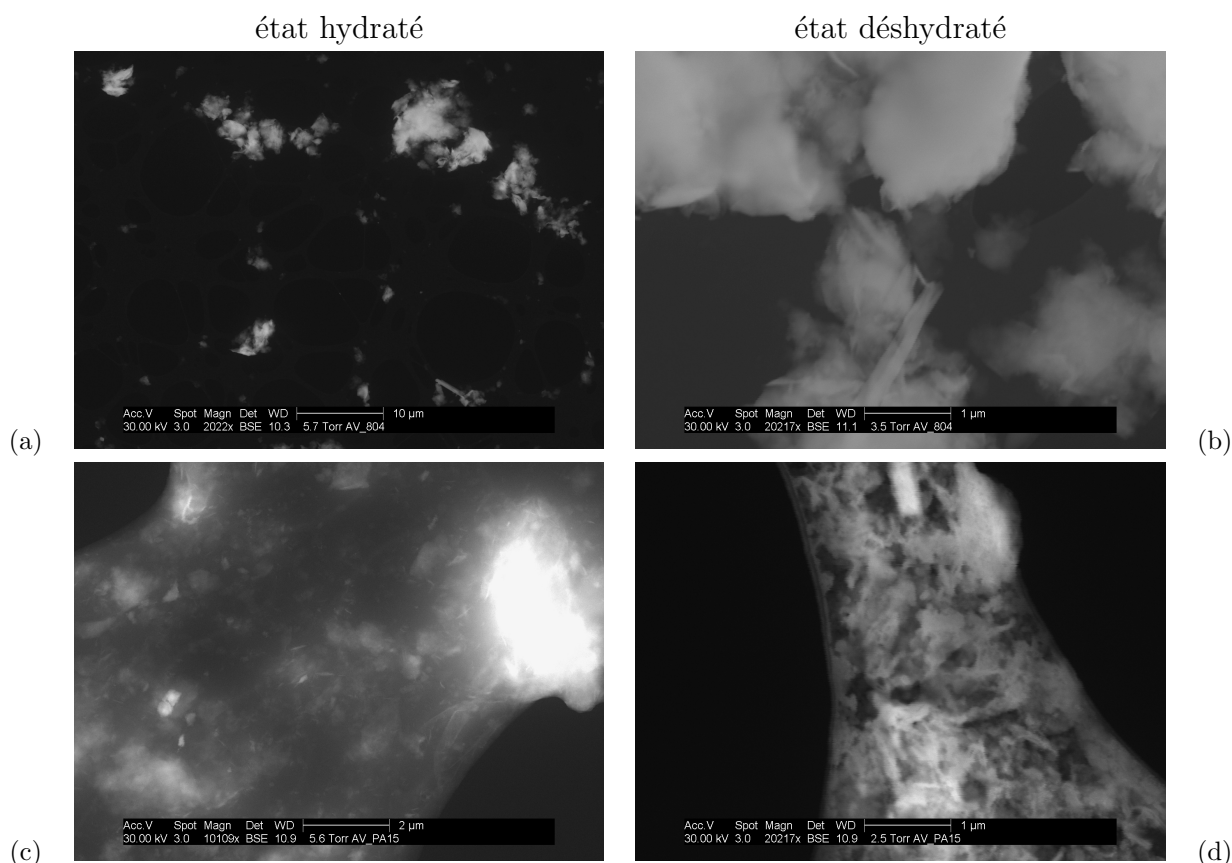


FIG. 4.10 – Clichés de Wet STEM de solution diluée d'argile avant élaboration (a et b) et après élaboration (c et d) : à l'état hydraté (a et c) et à l'état déshydraté (b et d).

La longueur moyenne d'une particule élémentaire, soit son diamètre moyen, a été mesurée à partir des clichés de WET Stem à l'état hydraté et déshydraté. On a pu constater que la longueur n'évoluait pas après élaboration dans l'extrudeuse. On trouve une longueur de 390 et 340 nm respectivement avant et après mélangeage. La distribution en nombre de la longueur des particules est reportée sur la figure 4.11(a). On peut remarquer également, que la distribution moyenne avant et après élaboration est similaire. Aussi, d'après les épaisseurs des particules mesurées sur les clichés de WET stem (cf. Figures 4.10 et 4.14), ces dernières sont composées le plus souvent de plusieurs feuillets (épaisseur > 10 nm).

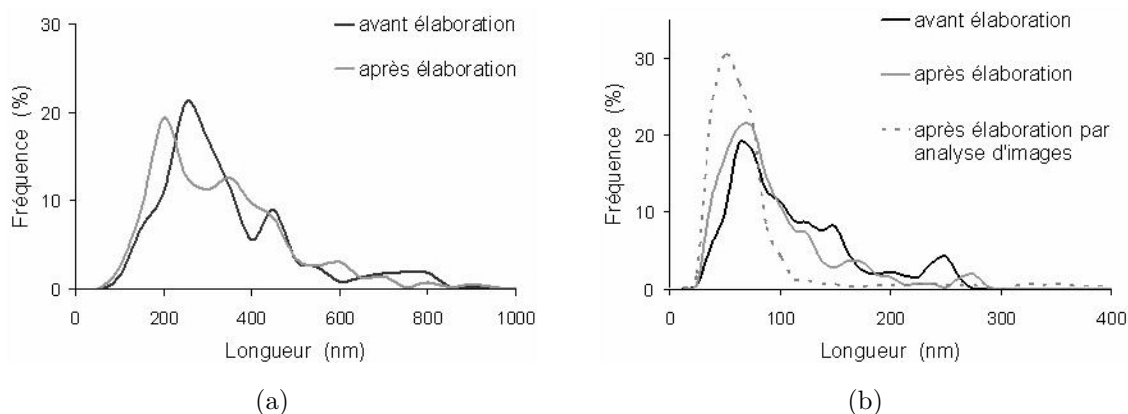


FIG. 4.11 – Distribution en nombre de la longueur des particules à partir des observations (a) WET Stem et (b) MET de l'argile avant et après élaboration et du même nanocomposite par la méthodologie d'analyse d'images.

Pour compléter notre analyse, nous avons réalisé des mesures des diamètres des particules sur les mêmes grilles, à l'état déshydraté, en microscopie électronique par transmission. Les mesures ont été faites sur des particules isolées, supposées individuelles, posées à plat sur le film de carbone à trou de la grille de microscopie (cf. Figure 4.12). La figure 4.11 (b) compare les distributions en nombre de la longueur des particules, obtenues avant et après élaboration, mais aussi à partir de la méthodologie d'analyse d'images sur des coupes ultramicrotomées (cf. Partie 2.4.1.2). Le diamètre moyen mesuré, par ses observations MET, est plus petit ( $< 100$  nm). On constate également que la distribution des diamètres reste inchangée avant et après élaboration. Si on considère que la longueur apparente des particules concerne des agrégats d'argile en microscopie environnementale et des petits amas en microscopie électronique à transmission, il est possible d'expliquer les différences de diamètre moyen observées par ces deux techniques.

En conclusion, grâce à la microscopie environnementale, en mode WET Stem, nous avons pu constater que les feuillettes de montmorillonite n'avaient pas été cassés pendant la mise en œuvre. Néanmoins, les longueurs mesurées sont toujours très petites par rapport aux données de la littérature,  $\sim 500$  nm. Enfin, la figure 4.11(b) compare également la distribution des longueurs des particules d'argile, mesurée en microscopie électronique à transmission, entre celle tirée de la méthodologie d'analyse d'images et celle obtenue après élaboration<sup>10</sup>. Il semblerait que les longueurs mesurées à partir des échantillons

<sup>10</sup>les mesures ont été réalisées sur les grilles qui ont servies à établir la figure 4.11(a)

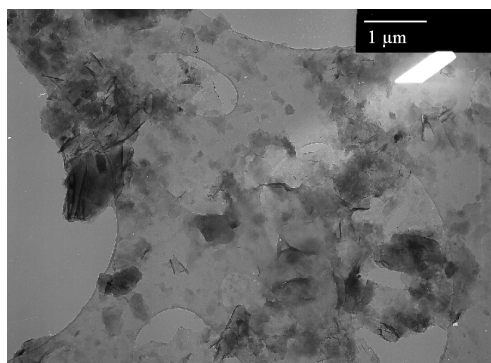


FIG. 4.12 – Exemple d’observation par microscopie électronique à transmission de l’argile après élaboration.

*microtomés* soient biaisées car ces dernières sont encore plus petites. En effet, selon nos observations par analyse d’images, très peu de feuillets d’argile du nanocomposite ont une longueur supérieure à 100 *nm*. Dès lors, il est légitime de se demander si la longueur d’une particule d’argile relevée à partir d’un cliché de microscopie électronique à transmission est exacte.

### Effet de l’épaisseur de la préparation des grilles de microscopie

Les faibles longueurs de particule mesurées, par microscopie électronique à transmission pendant l’analyse d’images, peuvent-elles être liées à l’épaisseur de la coupe ultramicrotomée ?

Pour illustrer cette hypothèse, la figure 4.13 fait ressortir, sur une coupe microtomée, l’effet de l’épaisseur de la préparation sur la longueur des particules. Ainsi, sur cet exemple, on constate que les particules les plus petites sont localisées dans la zone la plus claire (en haut à gauche sur le cliché MET), soit là où la préparation microtomée est la plus fine<sup>11</sup>.

De plus, pour estimer quantitativement l’effet de l’épaisseur de la préparation des grilles de microscopie sur la longueur d’une particule d’argile, mesurée sur un cliché MET, différentes épaisseurs microtomes ont été observées. Des coupes microtomes, de 30 et 70 *nm*, ont été réalisées sur le nanocomposite à matrice polyamide, PA/5, à température ambiante, pour un meilleur contrôle de l’épaisseur de la préparation. Cette dernière cor-

<sup>11</sup>En microscopie électronique à transmission, une augmentation de l’épaisseur de la coupe apparaît plus sombre.



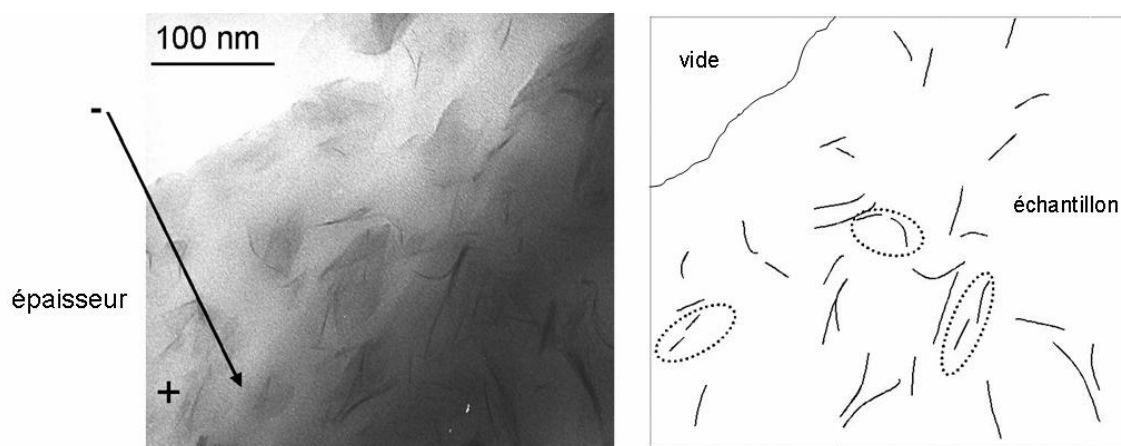


FIG. 4.13 – Illustration de l'influence de l'épaisseur de la préparation des grilles de microscopie par ultramicrotomie sur la longueur des particules d'argile. Représentation schématique de l'effet de projection MET possible conduisant à une mauvaise interprétation des limites géométriques de la particule (amas entourés).

respond à l'avance du couteau diamant entre deux coupes consécutives.

Ainsi, d'après les mesures réalisées à partir des clichés MET<sup>12</sup>, on a pu constater que la longueur moyenne des amas était plus faible pour la plus petite épaisseur de coupe. Dans nos conditions expérimentales, on a mesuré une longueur moyenne de particule de  $39 \pm 12$  nm et  $56 \pm 17$  nm respectivement pour les coupes de 30 et 70 nm. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur de la coupe microtome de 30 à 70 nm peut expliquer une différence de 40% sur la mesure de la longueur des particules d'argile, et donc de leur facteur de forme.

De plus, ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux de la littérature où les longueurs moyennes mesurées par analyse d'images sont soit :

- plus grandes, mais pour des épaisseurs de coupe souvent proches de 70 à 100 nm [79, 103].
- égales car les épaisseurs des coupes sont similaires à nos conditions de préparation,  $\sim 30$  à 50 nm à température ambiante [101]

Enfin, de part cette relation entre l'épaisseur de la coupe et la longueur des particules, la mesure de la longueur entière d'une particule d'argile,  $\sim 500$  nm, va être difficile à obtenir. En effet, au delà de 100 nm pour une coupe microtome, la détermination des

<sup>12</sup>quatre clichés pris à un grossissement de  $\times 50.000$  et dix à un grossissement de  $\times 100.000$

paramètres morphologiques des particules par microscopie électronique à transmission est plus difficile. En outre, des effets de superpositions de particules peuvent gêner l'analyse.

Il serait intéressant de savoir quelles sont les raisons profondes de cette sous estimation de la taille des particules lorsque la lame de microscopie devient trop fine ?

### Effet de la projection MET sur la longueur des particules

D'après l'analyse d'images, nous avons montré qu'il était possible de détecter des particules de longueur de 500 nm pour des agrégats de feuillets (plusieurs dizaines). Par exemple, pour le nanocomposite PE/MA20/5, nous avons identifié deux populations d'amas (cf. Figure 3.9). Dans la population d'amas micronique, la particule la plus longue observée mesurait 510 nm pour une épaisseur de 56 nm. De plus, nous avons constaté que les amas de taille nano de ce nanocomposite avaient une longueur toujours inférieure à 100 nm. En l'occurrence, la plus grande particule observée mesurait 80 nm pour une épaisseur de 2,5 nm.

Ainsi, d'après ces constatations, également vérifiées sur les autres nanocomposites, il est probable que l'on interprète mal les limites géométriques d'amas de faibles épaisseur. En outre, pour un feuillet exfolié, quand les épaisseurs de coupes microtomes deviennent très fines, le contraste obtenu sur un cliché MET est très sensible à l'orientation du feuillet dans la coupe [75]. Or, en microscopie environnementale nous avons pu constater que les feuillets d'argile n'avaient pas une forme rigoureusement plane (cf. Figure 4.14). Ce qui peut fausser l'interprétation de la longueur exacte d'un amas d'argile et donc son facteur de forme.

La figure 4.13 illustre cet effet possible de projection MET. Les particules entourées sont considérées dans l'analyse d'images comme des entités distinctes. Le sont-elles réellement si l'on prend en compte la forme des feuillets de faible épaisseur ?

En conclusion, l'épaisseur de la coupe microtome pour les observations MET et les effets de projection induits par la forme des amas de faibles épaisseurs, peuvent expliquer une sous-estimation possible du facteur de forme moyen des particules d'argile. Enfin, il n'est pas exclu que les épaisseurs mesurées à partir des clichés MET ne soient pas sur-évaluées, ce qui biaiserait également leurs facteurs de forme.

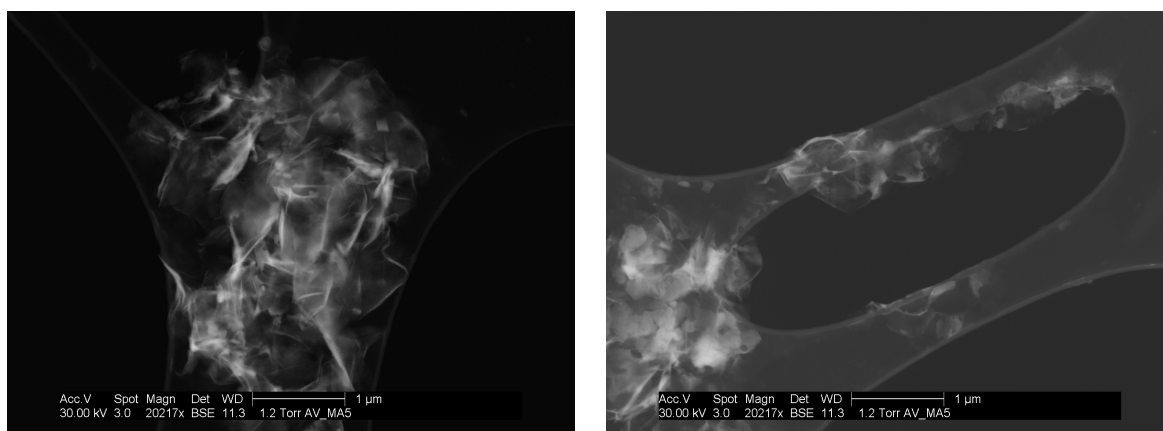


FIG. 4.14 – Illustration de la variété de forme et de taille des particules d’argile observées par microscopie environnementale en mode WET Stem.

#### 4.2.1.2 Détermination de l’épaisseur des particules

Pour pouvoir valider les épaisseurs mesurées à partir de clichés de microscopie électronique à transmission, une méthodologie basée sur la diffusion des rayons X aux petits angles a été développée.

#### Description de la méthodologie

Cette méthodologie a été mise en place sur des films extrudés gonflés. En diffusion des rayons X aux petits angles, le signal est la superposition de deux contributions : la diffusion due aux plaquettes et celle due aux lamelles cristallines de polymère. En supposant qu’il n’y a pas d’interférence entre ces deux diffusions, il est possible d’identifier la contribution des lamelles cristallines et celle des plaquettes d’argile. En effet, sur la base d’un empilement régulier de lamelles cristallines et de lamelles amorphes, la diffusion des lamelles cristallines est localisée dans un domaine de vecteur d’onde bien défini. Et de plus, l’orientation des lamelles conduira à de la diffusion dans des domaines différents, comme nous le verrons par suite. Au contraire, pour les plaquettes d’argile la longueur de corrélation est moins bien définie. En effet, celle-ci est liée aux distances interparticules (50-100 nm), qui sont beaucoup plus grandes que la longue période des polymère (10-20 nm). D’autre part, la diffusion intrinsèque des particules d’argiles peut être étalée sur une plus grande gamme de vecteur d’onde, suivant leurs épaisseurs.

Un exemple de cliché de diffusion obtenu avec un nanocomposite à matrice polyéthylène extrudé soufflé est donné figure 4.15. Le cliché présente deux taches de diffusion

perpendiculaires : une bien localisée à l'équateur et une autre plus diffuse selon l'axe des pôles. Ces deux taches correspondent respectivement à la diffusion due aux plaquettes et celle due aux lamelles cristallines, comme nous verrons plus en détails dans le Chapitre 5. Cette orientation préférentielle des lamelles cristallines et des plaquettes d'argile nous permettra, dans notre analyse, de traiter indépendamment les deux signaux.

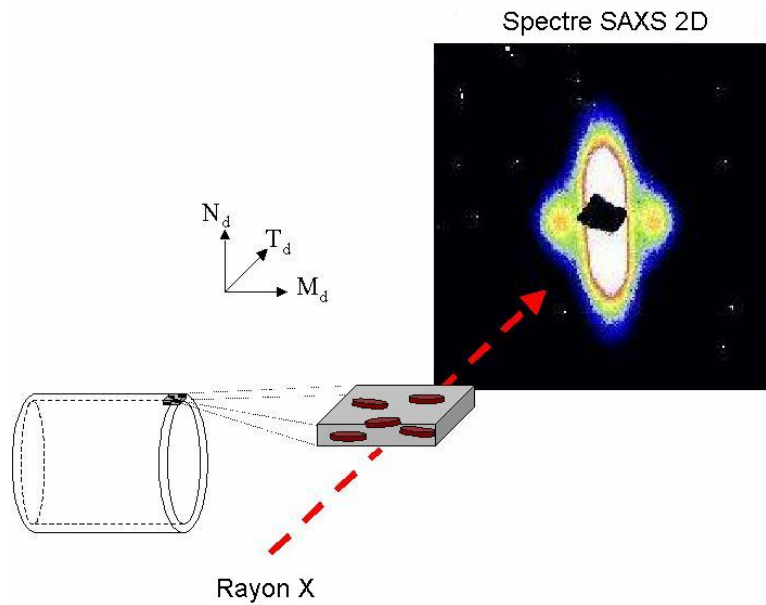


FIG. 4.15 – Exemple de spectre 2D de SAXS obtenu dans le cas d'un film extrudé soufflé observé dans le plan MN (avec N vertical).

Si l'on considère un ensemble de particules, dont l'épaisseur  $t$  est très petite par rapport à la longueur et qui ne présentent pas d'orientation préférentielle, alors l'intensité diffusée<sup>13</sup> par cet ensemble de particules sera de la forme [104] :

$$I_{aleatoire}(q) = \frac{2\pi \cdot A}{q^2} \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot t^2 \cdot \left(\frac{\sin(\frac{qt}{2})}{\frac{qt}{2}}\right)^2 \quad [104]. \quad (4.1)$$

où  $A$  est une constante proportionnelle à la surface développée par les particules,  $\Delta\rho$  est la différence de densité électronique entre la matrice et l'argile,  $t$  est l'épaisseur d'une particule de montmorillonite et  $q$  est le vecteur d'onde. En prenant en compte l'orientation préférentielle des particules d'argile, l'intensité diffusée dans cette direction est alors proportionnelle à :

$$I_{orientee} = I_{aleatoire}(q) \cdot q \quad (4.2)$$

<sup>13</sup>selon une intégration radiale

L'équation Eq. 4.1 est valide pour une collection de particules qui a une épaisseur bien définie et pour laquelle les effets d'interférences entre particules sont absents. En pratique, les résultats d'analyse d'images ont montré des distances interparticules supérieures à 60 nm pour la morphologie la plus exfoliée, PA/5. Or, étant donné le domaine de vecteur d'onde exploré, imposé par nos conditions expérimentales, les longueurs de corrélations que l'on peut espérer mesurer se situent dans la gamme de 10 à 50 nm. Dès lors, dans notre étude, les effets d'interférences entre particules peuvent être négligés. Cependant, lorsque l'on a des morphologies mieux exfoliées, un taux de particules plus important ou encore une morphologie plus régulière, il faut les prendre en compte dans l'analyse [35, 105].

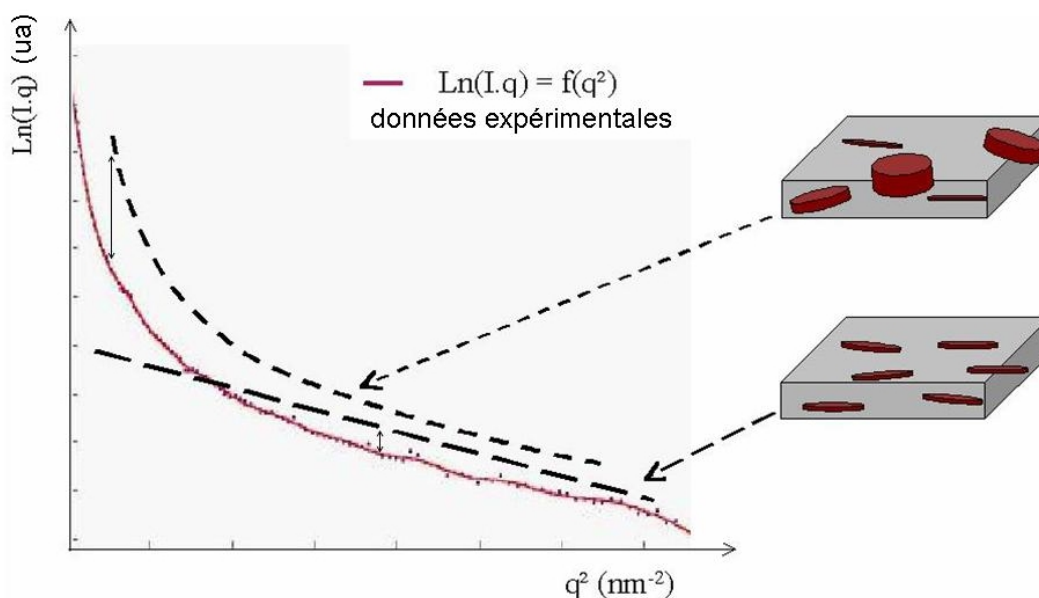


FIG. 4.16 – Exemple de courbe expérimentale  $\ln(I, q) = f(q^2)$  (—) obtenue pour le nanocomposite PE/MA20/5. Comparaison avec l'intensité diffusée pour une collection de particules orientées de mono-épaisseur (— —), donnée par l'équation 4.2, et d'épaisseur poly-disperse (- -), donnée par l'équation 4.3 (courbes décalées verticalement).

Sur la figure 4.16, nous montrons un exemple de courbe expérimental,  $\ln(I, q) = f(q^2)$ , obtenue à partir de l'intégration radiale selon l'axe des pôles du cliché de diffusion. La comparaison de la courbe expérimentale avec l'intensité diffusée par une collection de particules orientées de mono-épaisseur, Eq. 4.2, montre que cette dernière ne permet pas la description globale des données expérimentales. De plus, pour pouvoir décrire l'intensité diffusée sur la gamme entière de vecteur d'onde, il faut introduire une distribution d'épais-

seur de particule. En effet, comme nous l'avons montré sur la figure 4.5, il est rare que la morphologie d'un nanocomposite soit uniquement composé d'amas d'argile de même épaisseur. L'intensité diffusée de cette collection de particules d'épaisseur poly-disperse est alors donnée par la relation :

$$I_{orientee} = \sum_{i=1}^n \frac{2\pi \cdot A_i}{q} \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot t_i^2 \cdot \left(\frac{\sin\left(\frac{qt_i}{2}\right)}{\frac{qt_i}{2}}\right)^2 \quad (4.3)$$

Comme on peut le voir sur la figure 4.16, l'intensité diffusée donnée par une collection poly-disperse de particules (Eq. 4.3) paraît donc bien adaptée à la description des données expérimentales sur toute la gamme  $q$  explorée.

En somme, la démarche adoptée, pour valider les épaisseurs mesurées à partir des clichés de MET, consiste à considérer l'intensité diffusée comme la somme des contributions des  $n$  classes d'amas. Par la suite, l'ajustement de l'intensité diffusée *théorique*, grâce à la proportion  $A_i$  de chaque classe d'amas d'épaisseur  $t_i$ , à l'intensité expérimentale, permet de déterminer une distribution d'épaisseur de particule comprise entre 1 et 50 nm. Cette distribution en épaisseur est limitée par le domaine de vecteur d'onde exploré et également par une hypothèse de l'équation 4.1 qui suppose une épaisseur des plaquettes petite devant les autres dimensions, ce qui n'est plus vérifié pour les grosses particules.

Dans la pratique, la robustesse du nombre de classes et la largeur d'intervalle de chaque classe d'amas définie pour réaliser les ajustements, ont été testées. Dans chaque intervalle c'est l'épaisseur qui permet le meilleur ajustement qui a été choisie. Les dix familles d'épaisseur d'amas et leurs intervalles respectifs, sont présentés sur la figure 4.17, ainsi qu'un exemple d'ajustement pour déterminer la distribution en épaisseur.

L'ajustement des courbes expérimentales et théoriques pour obtenir les couples  $(t_i ; A_i)$ , a été réalisé par la méthode des moindres carrés. Les coefficients de corrélation obtenus, étaient tous supérieurs à 0,999.

### Comparaison de la distribution d'épaisseur par SAXS et MET

La figure 4.18 présente les courbes  $\ln(I(q))=f(q^2)$  des nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa20/5. Ces courbes ont été obtenues sur une large gamme de vecteur d'onde par **superposition** des expériences de **diffusion**, aux petits  $q$ , et des expériences de **diffraction**, aux plus grands  $q$ . On peut constater que la forme des courbes  $\ln(I(q))=f(q^2)$

intervalle (nm)	épaisseur $t_i$ (nm)	fréquence $A_i$ (%)
0,5 - 5	3,7	38,1
2 - 10	9,5	16,6
5 - 20	14,8	12,4
5 - 30	20,2	11,2
10 - 40	25,2	9,1
10 - 50	30,5	5,8
10 - 60	35,7	3,5
10 - 70	41,3	2,2
10 - 85	48,3	0,9
10 - 100	60,5	0,3

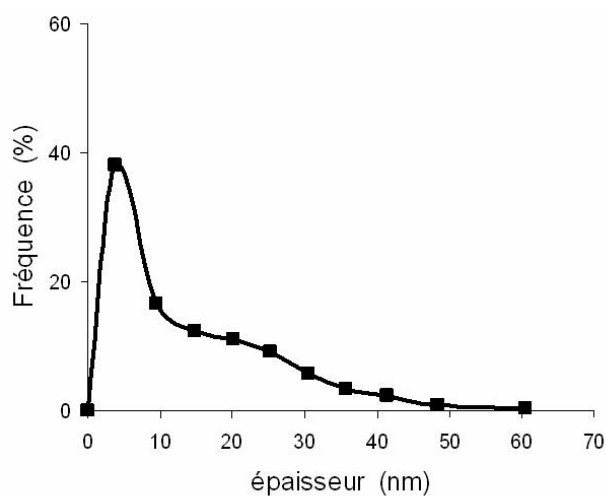


FIG. 4.17 – Exemple de détermination d'une distribution d'épaisseur d'amas obtenue par SAXS, avec l'équation 4.3, pour le nanocomposite PE/MA20/5.

suggère bien une diffusion par des particules d'épaisseurs poly-disperses (cf. Figure 4.16 et Eq. 4.3).

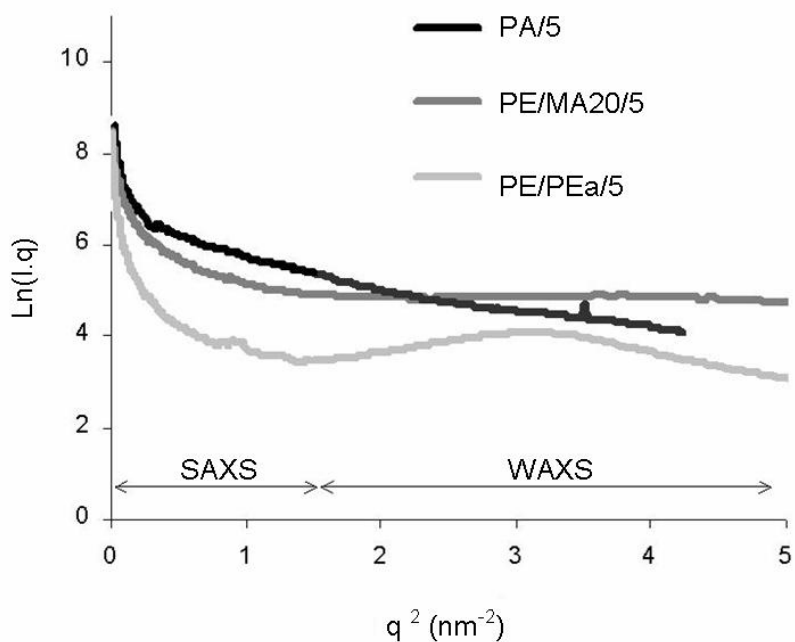


FIG. 4.18 – Courbes  $\text{Ln}(I.q)=f(q^2)$  des nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa20/5, construites à partir des expériences de diffusion (SAXS) et de diffraction (WAXS).

Tout d'abord, deux informations qualitatives sur la dispersion des nanocomposites peuvent être obtenues à partir des **spectres de diffusion** :

(i) aux très petits vecteurs d'onde,  $q^2 < 0,5 \text{ nm}^{-2}$ , l'augmentation d'intensité est significative de la présence d'amas plus épais. Ainsi, comme cette augmentation d'intensité est plus importante pour le nanocomposite PE/PEa20/5, on s'attend à avoir une distribution en épaisseur plus large que pour PE/MA20/5 et PA/5.

(ii) aux plus grands vecteurs d'onde,  $0,5 < q^2 < 1,5 \text{ nm}^{-2}$ , la courbe  $\text{Ln}(I.q) = f(q^2)$  décrit une droite dont le coefficient directeur est fonction de l'épaisseur moyenne des amas diffusant, typiquement de quelques nanomètres d'épaisseur. De plus, l'intensité diffusée intégrée, prise dans tout le domaine des vecteurs d'onde, est proportionnelle à  $\phi \cdot (1 - \phi)$  où  $\phi$  représente le volume diffusant, quelle que soit la forme du volume diffusant. Ainsi, comme nos conditions expérimentales ne sont pas sensibles aux gros amas ( $> 50 \text{ nm}$ ), l'intensité diffusée intégrée sur la gamme de vecteur d'onde explorée est alors proportionnelle aux particules d'épaisseur inférieure à 50 nm. Il est ainsi possible de comparer qualitativement la proportion d'amas de taille nanométrique, *via* la proportion d'entités diffusantes<sup>14</sup>. *Dans nos conditions expérimentales, ces hypothèses sont vérifiées, les échantillons ont été préparés selon le même protocole (approximativement la même épaisseur d'échantillon et la même intensité incidente)*. Alors, à partir de la figure 4.18, on peut conclure que la proportion d'amas d'épaisseur inférieure à 50 nanomètres<sup>15</sup> est plus importante pour le nanocomposite PA/5, que pour PE/MA20/5, elle même plus élevée que pour le PE/PEa20/5. Ce résultat est cohérent avec le taux d'amas microniques de ces mêmes nanocomposites obtenus à partir de l'analyse d'images, respectivement 0,9, 33 et 59% (cf. Tableau 3.1).

Ensuite, en utilisant la méthode proposée précédemment, il est possible d'obtenir des courbes de distribution en épaisseur à partir des spectres de diffusion. La gamme de vecteur d'onde explorée en diffusion des rayons X, nous permet de visualiser des épaisseurs d'amas comprises entre 1 et 50 nm. Dès lors, la comparaison de la distribution en épaisseur des amas, obtenue par analyse d'images et par diffusion des rayons X, cf. Figures 4.19 et 4.20, ne peut se faire uniquement que sur la famille d'amas de taille nano (cf. Figure 3.3).

Pour le nanocomposite à matrice polyamide, un bon accord peut être constaté entre les

<sup>14</sup> *i.e.* l'intensité diffusée sur cette portion de courbe

<sup>15</sup> *i.e.* le degré d'exfoliation



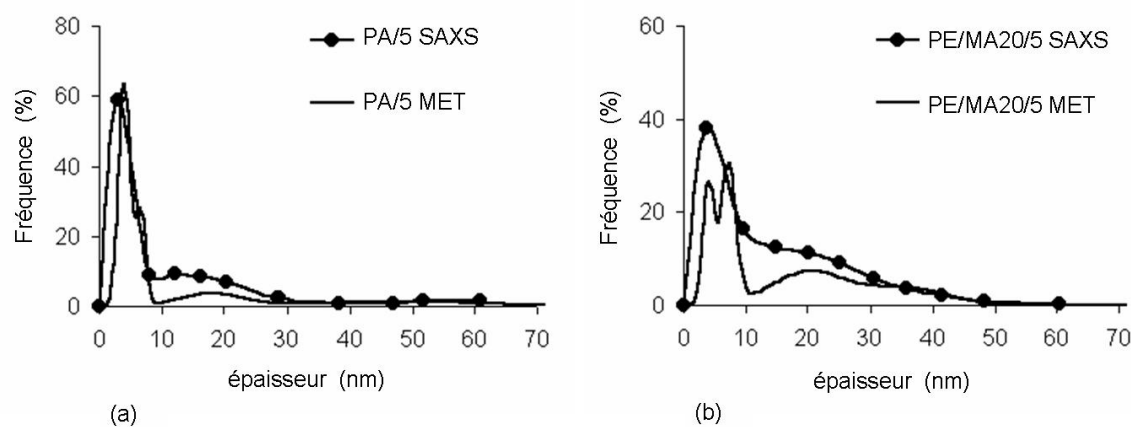


FIG. 4.19 – Comparaison de la distribution en épaisseur obtenue par analyse d’images et par diffusion des rayons X, des nanocomposites (a) PA/5 et (b) PE/MA20/5.

deux techniques expérimentales (cf. Figure 4.19 (a)), où les deux distributions en épaisseur décrivent une fréquence maximum de 60% pour une épaisseur de 4 nm. De plus, les observations MET ont montré pour ce nanocomposite, une morphologie bien exfoliée avec une très faible proportion d’amas microniques. Ainsi, la distribution obtenue par diffusion des rayons X est représentative de la morphologie globale du nanocomposite. Par conséquent, cela permet de confirmer la mesure de l’épaisseur des amas et la représentativité du volume sondé par microscopie électronique à transmission.

Pour le nanocomposite PE/MA20/5, l’exfoliation est moins bonne. Par analyse d’images, on a dénombré 33% d’amas de taille micronique. Si on considère la distribution en épaisseur des amas de taille nano ( $e < 50\text{nm}$ ) pour ce nanocomposite (cf. Figure 4.19 (b)), on constate également un bon accord entre les deux techniques.

En revanche, la comparaison des distributions en épaisseurs par SAXS et MET ne peut pas être faite directement sur les nanocomposites qui ont une morphologie intercalée. Par exemple, pour le nanocomposite PE/PEa20/5, l’exploitation directe des courbes de diffusion (SAXS sans correction sur la Figure 4.20) donne une forte fréquence,  $\sim 70\%$ , pour des feuillets d’épaisseur 1nm. Rappelons que l’analyse d’images a montré que la morphologie de ce nanocomposite était très peu exfoliée (cf. Partie 3.3). De ce fait, l’existence de cette forte population s’est révélée être un artefact de mesure. Sur la figure 4.18, le nanocomposite PE/PEa20/5 présente un pic de diffraction  $d_{001}$ , à  $q \sim 1,8 \text{ nm}^{-1}$ . Or, pendant l’analyse des spectres de diffusion, la présence du pic de diffraction  $d_{001}$ , induit une augmentation de l’intensité diffusée aux plus grands vecteurs d’onde, qui a

pour conséquence de surévaluer la proportion d'amas de faible épaisseur. Pour corriger cet artefact, il est nécessaire de faire de la diffraction aux vecteurs d'onde intermédiaires au SAXS et WAXS. Dans cette correction nous avons ajusté le pic de diffraction  $d_{001}$  par une lorentzienne et nous avons soustrait ensuite, sa contribution à l'intensité diffusée. Sur la figure 4.20, un très bon accord entre la distribution en épaisseur corrigée et l'analyse d'images, est alors trouvé pour les amas d'épaisseur comprise entre 1 et 50 nm.

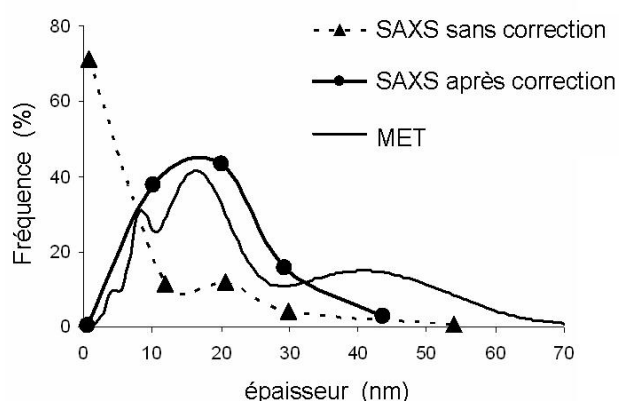


FIG. 4.20 – Comparaison de la distribution en épaisseur obtenue par analyse d'images et par diffusion des rayons X, de PE/PEa20/5.

En conclusion, l'analyse de la dispersion par diffusion des rayons X aux petits angles est une technique très intéressante pour l'étude des nanocomposites à renforts lamellaires pour trois raisons. En premier lieu, c'est une technique rapide et facile à mettre en œuvre pour caractériser l'exfoliation des nanocomposites. Ensuite, elle permet de valider les épaisseurs des amas de taille nanométrique mesurées par analyse d'images. Enfin, elle confirme que certaines informations recueillies sur la morphologie des nanocomposites par analyse d'images, sont représentatives du matériau à l'échelle macroscopique. Est-il également possible de faire un parallèle entre les paramètres de dispersion obtenus par analyse d'images et d'autres techniques expérimentales ?

#### 4.2.2 Paramètres de dispersion

Parmi les techniques de caractérisation de la morphologie présentées dans le chapitre bibliographique (cf. Partie 1.4.3), l'analyse du comportement rhéologique est une technique rapide d'utilisation. De plus, c'est un outil déjà très utilisée dans les laboratoires pour caractériser les nanocomposites. Il semble donc intéressant de comparer la morpho-

logie vue par l'analyse rhéologique à des paramètres quantitatifs de dispersions obtenus par analyse d'images, comme la densité de particules et le taux d'amas immiscible.

#### 4.2.2.1 Densité de particule

D'après la littérature, l'analyse rhéologique devrait nous renseigner sur la morphologie globale du nanocomposite et plus particulièrement sur la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice. En effet, il a été montré que la viscosité complexe aux faibles gradients de cisaillement était entre autre significative des surfaces développées par les particules d'argile dans la matrice [9, 12, 76].

Nanocomposite	Densité de particules par $\mu m^2$
PP/T	58
PP/C	60
PP/NC	68

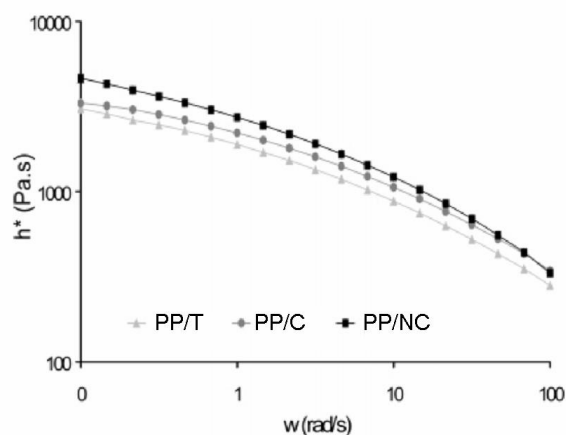


FIG. 4.21 – Comparaison de la viscosité complexe et de la densité de particules par  $\mu m^2$ , des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC [9].

La figure 4.21, compare la viscosité complexe et la densité de particules par  $\mu m^2$  déterminée par analyse d'images, des nanocomposites PP/T, PP/C et PP/NC. On constate que le nanocomposite PP/NC présente la plus forte viscosité au plus faible gradient de cisaillement et en parallèle c'est le nanocomposite qui a la plus grande densité de particules par  $\mu m^2$ . De plus, l'évolution de la densité de particules par  $\mu m^2$  avec la viscosité complexe aux faibles gradients de cisaillement est identique.

En conclusion, il est raisonnable de penser pouvoir interpréter de façon qualitative la morphologie des nanocomposites par analyse rhéologique, dès lors que l'on s'affranchit des phénomènes propres à la matrice (nature, Mw, mélange, ...), et aussi des effets induits par les interactions charge matrice, non observables par microscopie électronique à transmission et diffusion des rayons X.

### 4.2.2.2 Le taux d'amas immiscibles

#### Comparaison avec la diffusion des rayons X

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles permettent de décrire une distribution d'épaisseur des amas de taille nanométrique. Il est possible également à partir de ces courbes, après quelques précautions expérimentales, de comparer qualitativement la proportion de cette population. En effet, comme il a été montré dans la partie 4.2.1.2, l'intensité diffusée globale est fonction du volume des entités diffusantes dans le domaine de vecteur d'onde correspondant. Or, d'après nos conditions expérimentales, la gamme d'épaisseur d'amas d'argile que l'on peut explorer est comprise entre 1 et 50 nanomètres. Alors, l'intensité diffusée est liée à la proportion des particules d'argile d'épaisseur inférieure à 50 nanomètres<sup>16</sup>.

Les résultats obtenus avec les nanocomposites PA/5, PE/MA20/5 et PE/PEa2/5, (cf. Figure 4.18), sont en accord avec les proportions estimées par analyse d'images (cf. Tableau 4.4). Le nanocomposite PA/5 qui a la plus grande proportion d'amas de taille nanométrique est celui qui a l'intensité diffusée la plus importante.

Tableau 4.4 – Comparaison de l'intensité diffusée à  $q^2 = 1nm^{-2}$  (cf. Figure 4.18), à la proportion d'amas de taille nano ( $1 - \mu_{aggl\%}$ ) obtenus à partir de l'analyse images pour différents nanocomposites.

	PA/5	PE/MA20/5	PE/PEa20/5
$I_{diffuse}(q^2 = 1nm^{-2})$	5,7	5,1	3,7
$1 - \mu_{aggl\%}$	0,9	33	59

#### Comparaison avec la microscopie optique

En microscopie électronique à transmission, il n'est pas toujours évident de visualiser les amas non miscibles dans la matrice. Pour ces raisons, nous avons introduit dans l'analyse d'images des observations à plus faible grossissement par microscopie optique. Il est également possible d'estimer la proportion d'amas microniques à partir de ces observations.

<sup>16</sup>Il faut néanmoins faire attention à corriger la remontée du pic  $d_{001}$ , si l'on compare des morphologie intercalée.

Le tableau 4.5 compare le taux d'amas microniques obtenu pour différents nanocomposites avec les équations 3.4 et 3.6 à partir d'observations par microscopie électronique à transmission et microscopie optique.

Tableau 4.5 – Comparaison du taux d'amas microniques obtenus à partir des images de microscopie électronique à transmission et par microscopie optique pour différents nanocomposites.

	PE/MA20/5	PE/PEa20/5	PE/PEo20/5
$\mu_{aggl\%}$ MET (Eq. 3.4)	15	100	>100
$\mu_{aggl\%}$ MET (Eq. 3.6)	33	59	74
$\mu_{aggl\%}$ MO (Eq. 3.4)	37	66	91

On constate que les proportions obtenues à partir des trois calculs sont relativement bien concordantes. Aussi, lorsque le taux d'amas micronique devient trop important, typiquement  $> 50\%$ , l'équation 3.4 n'est plus adaptée pour le calcul de  $\mu_{aggl\%}$ , à partir des observations MET. En effet, pour ces matériaux, micro-composites, on observe souvent à fort grossissement ( $\times 50.000$  et  $\times 100.000$ ) une à deux particules microniques sur les clichés. À cette échelle, ces amas ne sont plus représentatifs de l'occupation globale de l'argile dans la matrice. Ce qui peut expliquer la surestimation obtenue avec l'équation 3.4 par microscopie électronique à transmission, pour les nanocomposites PE/PEa20/5 et PE/PEo20/5. Dans ces conditions, il devient plus juste de calculer le taux d'amas micronique à partir de la relation 3.6.

### 4.3 Conclusion sur la caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion de nanocomposites à renforts lamellaires : les paramètres pertinents

L'objectifs de ce chapitre était double.

Dans un premier temps, il s'agissait de montrer que la méthodologie d'analyse d'images, présentée dans le chapitre 3, était suffisamment fine pour caractériser la morphologie des nanocomposites à renforts lamellaires. Pour cela, une étude sur l'influence du procédé de mise en œuvre a montré que la méthodologie d'analyse d'images permettait de discriminer le rôle du cisaillement dans le fondu sur la délamination des amas d'argile. Entre autres, grâce à l'analyse d'images, un scénario de délamination a été proposé.

Puis, dans un second temps, compte tenu des faibles volumes explorés en microscopie électronique à transmission, il paraissait indispensable de vérifier la validité des paramètres extraits par l'analyse d'images. Dès lors, une étude approfondie de l'exfoliation par diffusion des rayons X a été développée. Cette dernière a permis de décrire une distribution d'épaisseur des amas de taille nano, d'estimer qualitativement le degré d'exfoliation et enfin de confirmer la représentativité de la morphologie sondée par analyse d'images.

De plus, de gros doutes subsistaient également sur la longueur des particules d'argile mesurées à partir d'un cliché MET. L'utilisation de la microscopie environnementale nous a permis de conclure que les amas d'argile n'étaient pas cassés pendant l'extrusion. Des études complémentaires ont montré que la préparation par microtomie et que l'effet de projection induit par l'observation MET, pouvaient expliquer les faibles longueurs des particules par rapport à la littérature et donc les faibles facteurs de forme.

La comparaison de la densité de particules par  $\mu\text{m}^2$  au comportement rhéologique aux faibles gradients de cisaillement a démontré que l'analyse rhéologique était un outil adapté à la caractérisation morphologique *globale* des nanocomposites.

En conclusion, les paramètres extraits de l'analyse d'images ont été validés par différentes techniques de caractérisation (WAXS, SAXS, MO, MET, ESEM, rhéologie) et

#### **4.3. Conclusion sur la caractérisation de l'état d'exfoliation et de la dispersion de nanocomposites à renforts lamellaires : les paramètres pertinents**

---

125

à différentes échelles. La morphologie obtenue est représentative du nanocomposite dans son ensemble. Néanmoins, la détermination de la longueur d'une particule d'argile à partir d'images de microscopie électronique à transmission n'est pas correcte. Les longueurs de particule d'argile mesurées sont bien inférieures aux longueurs attendues. Dès lors, pour pouvoir analyser et modéliser les propriétés macroscopiques des nanocomposites, sujet du chapitre 5, il sera plus judicieux de considérer les particules d'argile avec une longueur constante. Les facteurs de forme des particules seraient alors directement assimilables à l'inverse de leurs épaisseurs.





# Chapitre 5

## Identification des paramètres pertinents sur les propriétés mécaniques

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Étude des nanocomposites à matrice polyamide6 . . . .</b>	<b>129</b>
5.1.1	Morphologie et dispersion . . . . .	129
5.1.2	Identification des phases en présence . . . . .	132
5.1.3	Orientation des particules d'argile . . . . .	133
5.1.4	Texture cristalline . . . . .	135
5.1.5	Propriétés mécaniques . . . . .	140
<b>5.2</b>	<b>Étude des nanocomposites à matrice polyéthylène . . .</b>	<b>143</b>
5.2.1	Effet de la mise en forme . . . . .	143
5.2.1.1	Morphologie et dispersion . . . . .	144
5.2.1.2	Texture cristalline et orientation des particules d'argile . . . . .	146
5.2.1.3	Étude des propriétés mécaniques . . . . .	152
5.2.2	Effet du taux de renfort . . . . .	156
5.2.2.1	Morphologie et dispersion . . . . .	156
5.2.2.2	Texture cristalline et orientation des particules d'argile . . . . .	158
5.2.2.3	Propriétés mécaniques . . . . .	161
5.2.2.4	Analyse des relations microstructure - propriétés .	166

<b>5.3</b>	<b>Analyse des interactions renfort - matrice . . . . .</b>	<b>168</b>
5.3.1	Analyse du renforcement effectif . . . . .	169
5.3.2	Par analyse du module de conservation à l'état caoutchou- tique par DMA . . . . .	170
5.3.2.1	Description des courbes DMA . . . . .	170
5.3.2.2	Analyse des résultats . . . . .	172
5.3.3	Conclusion sur l'influence des interactions plaquettes - ma- trice . . . . .	174
5.3.3.1	Analogie avec les modèles de Reuss et Voigt . . .	174
5.3.3.2	Approche par éléments finis . . . . .	175
<b>5.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>180</b>

---

Une méthodologie d'analyse fine de la microstructure a été présentée et validée dans les deux chapitres précédents. L'objectif de ce chapitre est d'identifier, grâce à cette méthodologie, les paramètres pertinents dans les relations élaboration - microstructure - propriétés mécaniques des nanocomposites à renforts lamellaires. Pour cela, une première partie sera consacrée à l'étude de l'influence du taux de renfort sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques de films nanocomposites à matrice polyamide. Puis, dans une seconde partie, il s'agira d'analyser le rôle de la texture cristalline et de l'orientation des amas d'argile sur les propriétés mécaniques de films à matrice polyéthylène. Pour cela, deux paramètres seront étudiés : la mise en forme et le taux de renfort. Enfin, une dernière partie sera dédiée à l'étude des interactions renfort - matrice.

## **5.1 Étude des nanocomposites à matrice polyamide6**

L'influence du taux de renfort a été étudiée pour des nanocomposites à matrice polyamide 6 renforcés avec 5, 10 et 15% d'argile. Les analyses microstructurales, morphologiques et thermomécaniques, ont été réalisées sur les matériaux transformés sous forme de films extrudés gonflés.

De prime abord, rien n'indique que la morphologie et la microstructure des nanocomposites n'évoluent pas pour les différents taux de renfort étudiés.

### **5.1.1 Morphologie et dispersion**

Les clichés de microscopie électronique à transmission, présentés sur la figure 5.1, montrent une bonne dispersion et une bonne exfoliation de l'argile dans les nanocomposites à matrice polyamide et ce, quel que soit le taux de charges.

Ces résultats ont été confirmés par analyse d'images, cf. Tableau 5.1, qui montre que les nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15 ne présentent pas d'amas microniques.

	Nombre d'entités analysées	$\mu_{aggl\%}$ (%)	$\langle e \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle FF \rangle$	$\langle \varepsilon_{//} \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ (nm)	densité de particules par $\mu m^2$	densité de particules par $\mu m^2$ par % <sup>a</sup>
PA/5	274	0,9	5,9	66	12,9	100	62	200	4000
PA/10	650	très faible	5,8	71	14,3	80	24	436	4360
PA/15	391	0,4	12	125	12,5	86	30	900	6000

<sup>a</sup> représente la densité d'amas par  $\mu m^2$  rapportée au taux de renfort.

Tableau 5.1 – Paramètres extraits de l'analyse d'images pour les nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15.

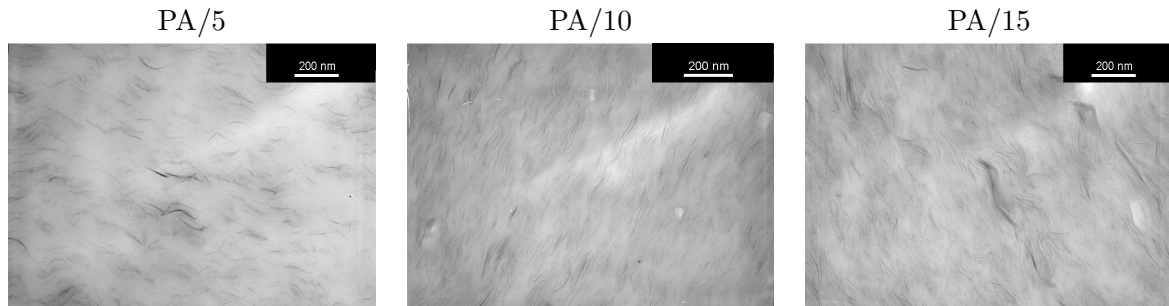


FIG. 5.1 – Observations MET des nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15.

De plus, les amas d'argile ne sont pas toujours complètement exfoliés. Ils ont une épaisseur moyenne de 5,9 nm pour PA/5 et PA/10 et de 12 nm pour PA/15. À titre de comparaison avec la littérature, les épaisseurs moyennes mesurées par Chavarria [101] pour des nanocomposites à matrice polyamide 6, sont de 2,2 nm pour un taux de renfort de 4,3%. La figure 5.2, obtenue à partir des résultats de l'analyse d'images et des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles, montre l'évolution de l'épaisseur moyenne des amas en fonction du taux de renfort.

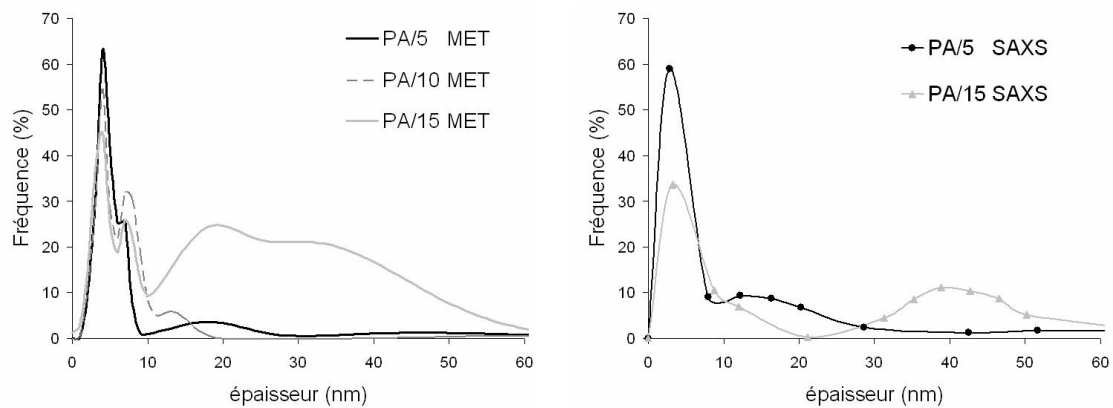


FIG. 5.2 – Distribution en épaisseur des nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15 par MET et SAXS.

Tout d'abord, on peut remarquer une bonne corrélation entre les résultats des deux techniques. De plus, lorsque l'on augmente le taux d'argile, on constate que la proportion relative de la population d'amas d'épaisseur voisine de 4 nm diminue progressivement. Puis, lorsque le taux de renfort devient trop important, il semblerait que l'argile ne s'exfolie plus aussi bien. Entre autres, pour le nanocomposite PA/15, on observe une autre population d'amas, plus épaisse,  $\langle e \rangle \sim 30$  nm, composée d'une dizaine de feuillets. En parallèle, on peut remarquer que les distance interfeuillets,  $\langle \varepsilon_{//} \rangle$  et  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ , sont iden-

tiques pour les nanocomposites PA/10 et PA/15. Cela montre bien que l'exfoliation de l'argile à plus fort taux, se réalise moins bien.

En contrepartie, l'analyse de la densité de particules par  $\mu m^2$  rapportée au taux de renfort, indiquerait que le degré d'exfoliation est meilleur pour le nanocomposite PA/15 que pour les nanocomposites PA/5 et PA/10. Mais, ceci va à l'encontre de tous les autres résultats et montre que la densité de particules doit être prise avec beaucoup de précautions, trop liées à l'épaisseur des lames de microscopie électronique. Dès lors, la densité de particules indique plutôt des ordres de grandeurs.

En somme, l'augmentation du taux de renfort de 5 à 15%, dans une matrice polyamide 6, n'a pas modifié la dispersion du nanocomposite même si, au delà de 10%, il semblerait que l'exfoliation de l'argile se réalise moins bien. D'autre part, de nombreux travaux mettent en avant un effet  $\gamma$ -gène des plaquettes d'argile dans une matrice polyamide 6 [3, 18, 35], mais est-ce le cas dans nos films nanocomposites ?

### 5.1.2 Identification des phases en présence

La figure 5.3 donne les thermogrammes à la première montée en température des films nanocomposites PA, PA/5, PA/10 et PA/15 [13]. Les thermogrammes obtenus permettent d'analyser le taux de cristallinité et d'identifier les phases cristallines en présence.

Les enthalpies de fusion<sup>1</sup> de la matrice polyamide et des nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15 sont données dans le tableau 5.2. Les taux de cristallinité, calculés pour une enthalpie de fusion<sup>2</sup>  $\Delta H_f^0$  de 190J/g [23, 106], sont également reportés. On constate que les taux de cristallinité après mise en forme sont identiques à celui de la matrice pour tous les nanocomposites.

Ensuite, l'analyse des courbes montre également que la matrice polyamide non chargée et les nanocomposites sont composés de cristaux de phase  $\alpha$  et  $\gamma$ , ce qui compliquera par ailleurs l'exploitation des spectres de diffraction des rayons X. De plus, étant donné la possible recristallisation des cristaux de phase  $\gamma$  en cristaux  $\alpha$ , pendant la montée en température, il est difficile de déterminer les proportions de chaque phase dans la matrice.

---

<sup>1</sup>l'enthalpie de fusion ne prend pas en compte le pic de recristallisation,  $T \sim 190^\circ C$ , et cette valeur est corrigée de la proportion d'argile (cf. Chapitre 2).

<sup>2</sup>même enthalpie de fusion pour les cristaux de phase  $\alpha$  et  $\gamma$ .

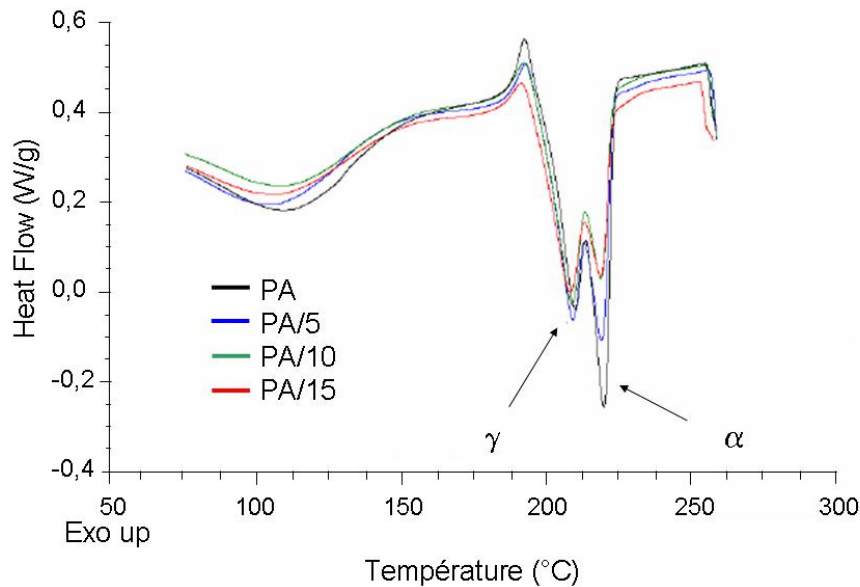


FIG. 5.3 – Thermogrammes des nanocomposites PA, PA/5, PA/10 et PA/15, à la première montée en température [13].

Tableau 5.2 – Enthalpies de fusion et taux de cristallinité (DSC) de PA, PA/5, PA/10 et PA/15 [13].

	PA	PA/5	PA/10	PA/15
Enthalpie de fusion (J/g)	56,1	56,1	55,3	54,6
Taux de cristallinité (%)	29	29	29	29

Cependant, on s'aperçoit que le pic de fusion de la phase  $\alpha$  diminue lorsque la proportion d'argile augmente.

Ainsi, dans ces conditions expérimentales, les particules d'argile ont un effet  $\gamma$ -gène sur la cristallisation du polyamide 6. Induisent-elles également une orientation préférentielle de cette phase dans les films nanocomposites à matrice polyamide 6 ?

### 5.1.3 Orientation des particules d'argile

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique très adaptée à l'étude de l'orientation relative des particules d'argile et des lamelles cristallines. Si il y a une orientation particulière des amas et/ou des lamelles cristallines, les clichés de diffusion seront fortement dépendants de l'orientation respective de la source des rayons X et de l'échantillon.

La figure 5.4 donne un exemple de spectres de diffusion obtenus selon les plans MdTd et MdNd. Dans la partie 5.2.1.2, la description des spectres de diffusion ainsi que l'analyse de l'orientation des amas d'argile dans des films mis en forme par extrusion gonflage, sera réalisée en détail. On peut d'ores et déjà noter, d'après le spectre selon MdNd, figure 5.4(b), que les amas d'argile sont très orientés dans les films. Ces mêmes observations ont été faites pour les films PA/10 et PA/15.

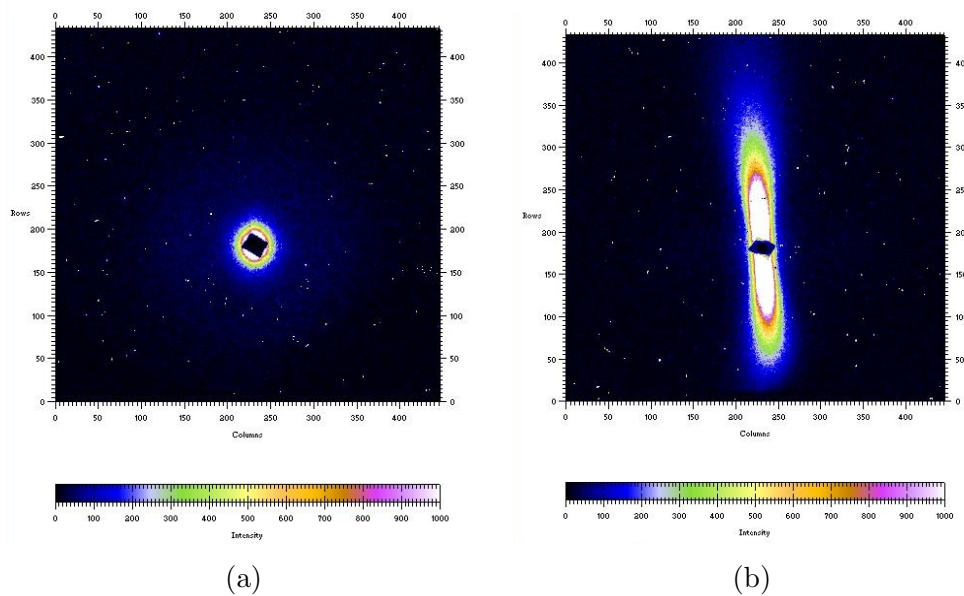


FIG. 5.4 – Spectres de diffusion des rayons X aux petits angles obtenus pour le nanocomposite PA/5 : (a) selon le plan MdTd, (b) selon le plan MdNd (avec respectivement Td et Nd verticales). En comparaison de l'intensité diffusée, la même échelle d'intensité est utilisée.

La figure 5.5 reporte dans un diagramme de Wilchinsky l'orientation des amas d'argile dans les nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15. Dans une telle représentation, si les amas d'argile ne présentent pas d'orientation spécifique dans les films nanocomposites, alors ceux-ci sont localisés à l'intersection des trois bissectrices. Or, sur la figure 5.5, la normale aux amas d'argile des trois films nanocomposites est fortement orientée selon la direction Nd. Par conséquent, les particules d'argile sont couchées dans le plan du film. Ceci laisse penser que quelque soit la direction de sollicitation mécanique dans le plan du film, les feuillets de montmorillonite vont jouer le même rôle.

De plus, comme illustré sur ces clichés de diffusion des rayons X aux petits angles, (cf.



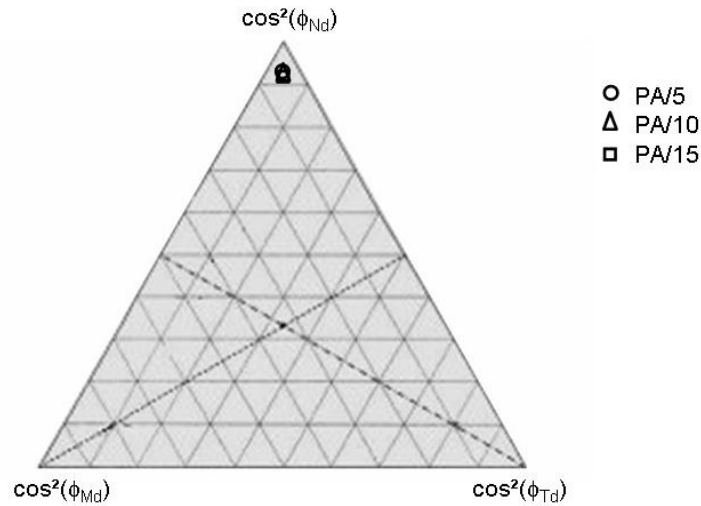


FIG. 5.5 – Représentation, dans un diagramme de Wilchinsky, de l'orientation des amas d'argile des nanocomposites PA/5, PA/10 et PA/15.

Figure 5.4), les lamelles cristallines ne diffusent pas d'une façon suffisamment précise pour pouvoir quantifier leur orientation avec la méthodologie de Wilchinsky. Dès lors, l'analyse de la texture cristalline en fonction du taux d'argile a été traitée de façon qualitative à partir des expériences de diffraction des rayons X.

#### 5.1.4 Texture cristalline

Les principaux plans de diffraction des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  du polyamide 6 sont donnés dans le tableau 5.3 [6]. Entre  $2\theta = 20^\circ$  et  $2\theta = 24,8^\circ$  on distingue 6 réflexions<sup>3</sup> qui peuvent rendre complexe l'indexation des spectres de diffraction.

Tableau 5.3 – Principaux plans de diffraction des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  du polyamide 6 [6].

Phase	plan (hkl)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$
$\alpha$	$\alpha_1$	200	4,12
	$\alpha_2$	002	3,7
		202	3,59
$\gamma$		020	8,44
	$\gamma_1$	001	4,09
	$\gamma_2$	200	3,99
		$21\bar{1}$	3,99

<sup>3</sup>10 au total si on considère les plans de faible intensité.

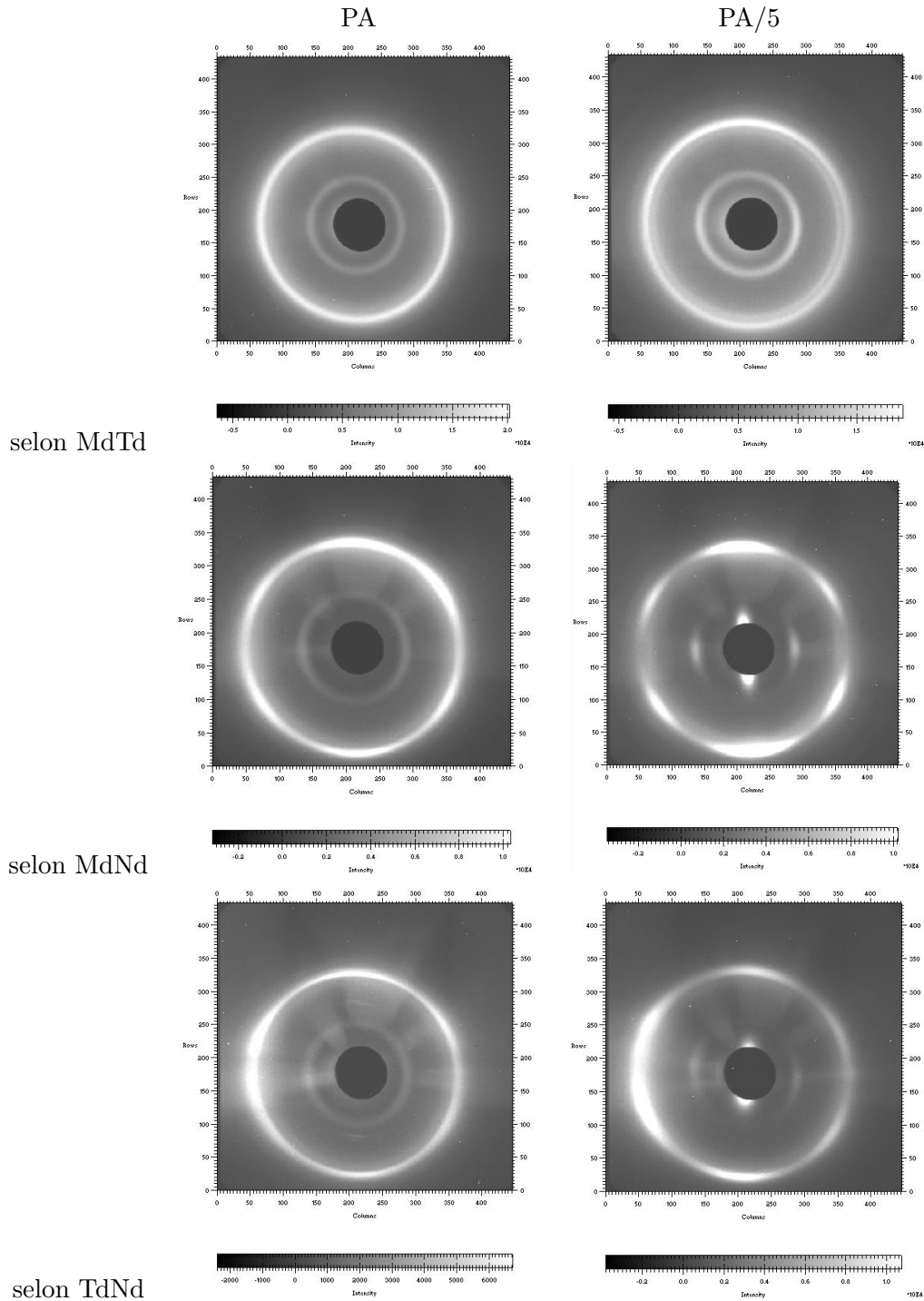


FIG. 5.6 – Spectres de diffraction des rayons X des films PA et PA/5. La seconde direction du plan de projection est parallèle à l’axe des pôles.

La figure 5.6 présente les différents spectres 2D de diffraction obtenus pour les films de polyamide 6 et le nanocomposite PA/5. Sur ces spectres, la seconde direction du plan de projection est parallèle à l'axe des pôles (ex : dans le plan MdNd, la direction de Nd est verticale).

On peut constater tout d'abord que les spectres des films PA et PA/5 sont similaires. Aussi, selon la projection MdTd on observe deux halos dont l'intensité est constante quelque soit l'angle azimutale. Ils correspondent aux petits angles à la diffraction du pic 020 de la phase  $\gamma$ , et aux grands angles à la superposition du halo amorphe et des raies des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  du polyamide-6 (cf. Tableau 5.3).

Ensuite, sur les projections selon MdNd et TdNd, le pic 020 de la phase  $\gamma$  est également présent, mais cette fois préférentiellement selon les directions Md et Td. L'orientation préférentielle des plans 020 de la phase  $\gamma$  indique que l'axe des chaînes de cette phase est à la fois parallèle à la direction Md et parallèle à la direction Td. De plus, les spectres selon projections MdNd et TdNd sont constitués de six taches qui rappellent la structure pseudo-hexagonale du polyamide 6 dans la phase  $\alpha$  ou  $\gamma$  [107]. La symétrie de ces spectres par rapport à l'axe Nd confirme l'orientation orthotrope des cristaux de phase  $\gamma$  dans la matrice. Par conséquent, les propriétés mécaniques de ces films ne devraient pas être affectées par la direction de sollicitation. La figure 5.7 donne un exemple d'exploitation et d'indexation des spectres de diffraction des films polyamides pour les projections selon MdNd ou TdNd. L'exploitation radiale selon les directions Md (ou Td) et Nd illustre bien que pour  $2\theta$  entre 20 et 24,8° l'indexation des pics est difficile de par la superposition des pics de la phase  $\alpha$ ,  $\gamma$  et du halo amorphe. On peut voir également selon la direction Nd, spectres du nanocomposite PA/5, la diffraction de l'argile.

Enfin, les spectres de diffraction confirment la présence de phase  $\alpha$  dans les films PA et PA/5 (cf. Partie 5.1.2). Malheureusement, aucun élément déterminant nous permet de conclure quant à l'orientation de la phase  $\alpha$  dans le film. Cependant, celle-ci doit être assez semblable à celle de la phase  $\gamma$  comme semble l'indiquer la vision de la structure pseudo-hexagonale sur la figure 5.6.

A plus fort taux d'argile, 10 et 15%, les spectres de diffraction sont différents. La figure 5.8 présente les spectres 2D de diffraction obtenus pour le film PA/15, ceux du nanocomposite PA/10 sont identiques.

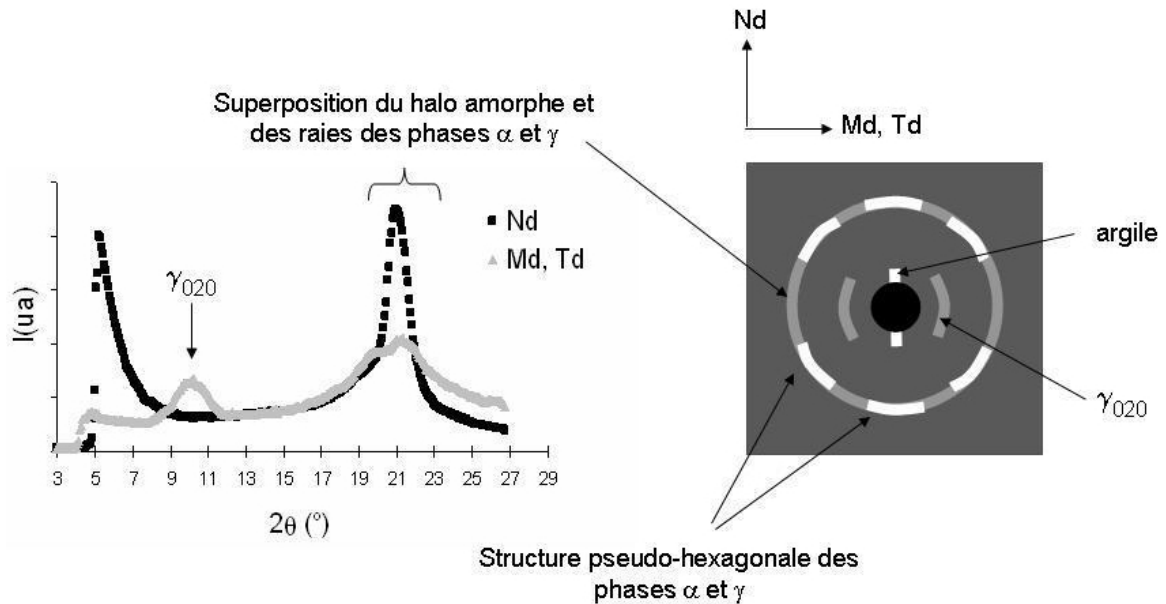


FIG. 5.7 – Exemple d’exploitation des spectres de diffraction des rayons X des films PA et PA/5, projections selon MdNd ou TdNd.

Selon la projection MdTd on distingue trois raies :

- les plans 020 de la phase  $\gamma$  forment une halo orthotrope aux petits angles. De plus, contrairement aux spectres du PA et PA/5, l’intensité diffractée de PA/15 est plus grande selon l’équateur. Cela témoigne d’une orientation plus importante des plans 020 de la phase  $\gamma$  selon la direction Md dans les films PA/10 et PA/15.
- des plans qui n’ont pas pu être identifiés aux angles intermédiaires forment des taches de diffusion localisées selon l’axe des pôles. Ces taches peuvent être la manifestation de la phase  $\alpha$  ou  $\gamma$ .
- un halo amorphe orthotrope renforcé aux pôles par des raies de la phase  $\alpha$  et  $\gamma$  forme un halo de diffraction aux grands angles.

De plus, les spectres obtenus pour les projections MdNd et TdNd sont identiques (cf. Figure 5.8). Ils sont composés de deux taches sur l’axe du méridien et d’une tache sur l’axe des pôles. Cette dernière correspond à la raie non identifiée précédemment, elle est différente du plan 020 de la phase  $\gamma$ . Les deux taches localisées aux grands angles sur l’équateur sont composées d’un mélange de plans de phase  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Enfin, la symétrie des spectres, selon MdNd et TdNd, montre que l’orientation des cris-

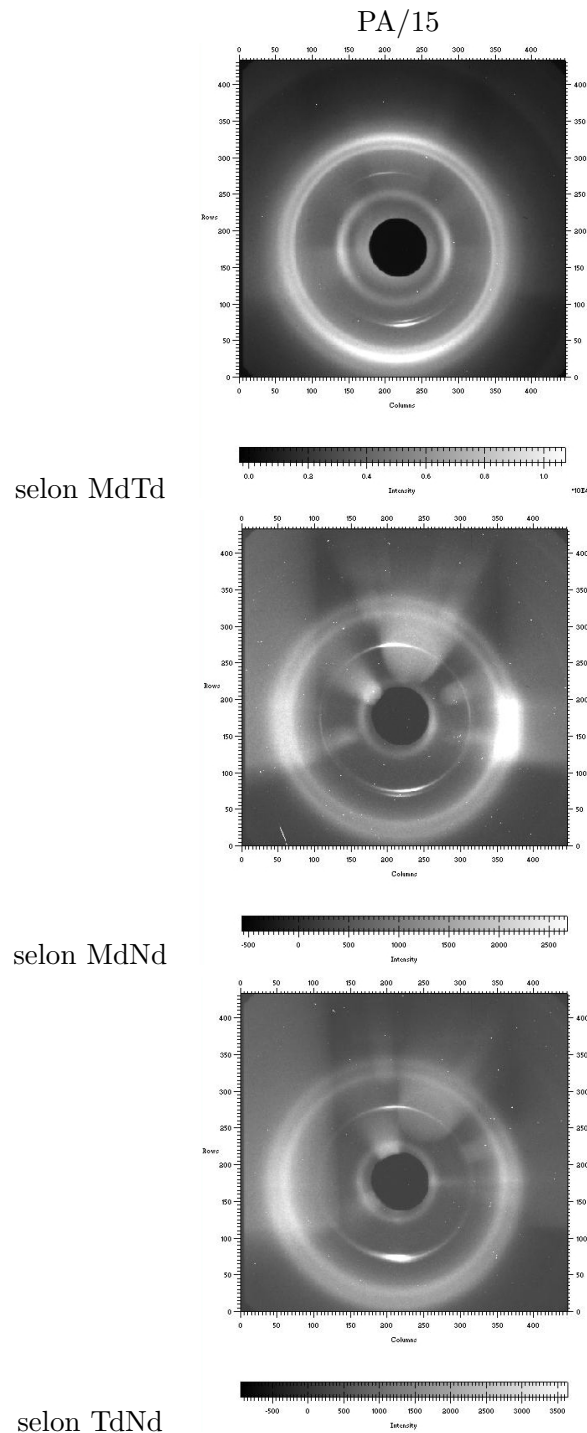


FIG. 5.8 – Spectres de diffraction des rayons X du nanocomposite PA/15. La seconde direction du plan de projection est parallèle à l'axe des pôles.

taux est la même dans les deux plans. Cependant, il ne faut pas oublier que l'analyse des spectres selon MdTd a montré que l'orientation des plans 020 de la phase  $\gamma$  était plus prononcée dans les films fortement chargés. Par conséquent, les propriétés des films PA/10 et PA/15 devraient être plus sensibles à la direction de sollicitation par rapport aux films PA et PA/5 (cf. Figure 5.7).

La diffraction des rayons X a pu mettre en évidence deux textures cristallines différentes en fonction de la proportion d'argile introduite. Il serait intéressant d'analyser l'impact de ces textures sur les propriétés mécaniques des films nanocomposites.

### 5.1.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films de polyamide, ont été caractérisées à température ambiante par traction uniaxiale pour un taux d'humidité relative de 50%. Les figures 5.9, 5.10 et 5.11 reportent le module d'Young, la contrainte d'écoulement et la déformation à rupture des films selon trois directions de sollicitation différentes (cf. Partie 2.4.2.2).

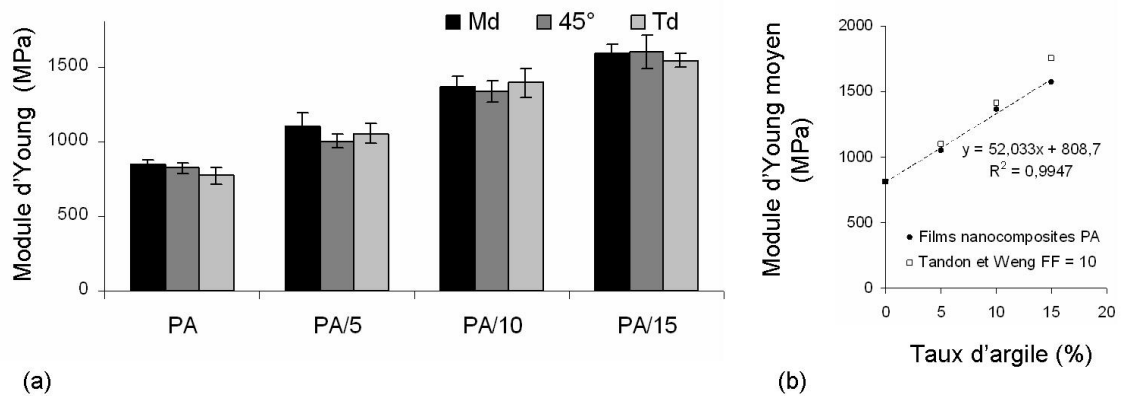


FIG. 5.9 – (a) Évolution du module d'Young des films nanocomposites PA, PA/5, PA/10 et PA/15, en fonction de différentes directions de sollicitation et (b) évolution du module moyen selon les trois directions.

Tout d'abord, on constate pour chaque film que le module élastique est peu sensible à la direction de sollicitation (cf. Figure 5.9 (a)), comme attendu car la texture cristalline semblait conduire à des propriétés orthotropes.

De plus, le renforcement élastique augmente avec le taux de renfort. Si l'on fait une

moyenne du module d'Young selon les trois directions pour avoir un module moyen du matériau, on s'aperçoit que le gain est quasiment linéaire avec le taux d'argile. La figure 5.9(b) montre également l'évolution du module élastique prévue par le modèle de Tandon et Weng pour un facteur de forme de dix<sup>4</sup> et pour une matrice, orthotrope, de module 800 MPa. Les valeurs prévues par ce modèle ne prennent pas en compte l'aspect cristallin de la matrice polyamide (taux, orientation et nature des phases) et les interactions possibles entre la matrice et le renfort. Malgré cela, les valeurs semblent en accord avec les données expérimentales. D'une façon plus générale, ces résultats ne sont pas surprenants si on analyse les données de la littérature, où l'évolution du module d'Young est très bien expliquée par les modèles classiques *géométriques*, comme le modèle de Tandon et Weng, dès lors que l'on sollicite les nanocomposites à l'état vitreux [14, 63, 101]. En effet, dans cet état, la matrice semi-cristalline peut être considérée comme homogène (pas de différence entre la phase amorphe et la phase cristalline) et alors, à iso-morphologie, le module élastique du nanocomposite est uniquement dépendant du taux de renfort. Ce que nous avons observé pour les nanocomposites à matrice polyamide où la morphologie n'évoluait pas avec le taux d'argile (cf. partie 5.1.1). Dès lors, nous sommes en mesure de nous poser la question de l'état dans lequel nous avons sollicité les films polyamides. Dans nos conditions expérimentales, la vitesse de déformation est élevée ( $\sim 0,05 \text{ s}^{-1}$ ), et permet de solliciter le polyamide dans un état proche de l'état vitreux et ce, malgré une humidité relative importante ( $\sim 50\%$ ). Pour preuve, le module d'Young de la matrice vierge, d'environ 800 MPa, est plus proche du module d'Young moyen du polyamide vitreux que de celui du polyamide à l'état caoutchoutique ( $\sim 2,8 \text{ GPa}$  et  $100 \text{ MPa}$  respectivement [14]).

Ensuite, tous les films chargés présentent une contrainte d'écoulement (cf. Figure 5.10(a)). Aux faibles proportions d'argile, la contrainte d'écoulement semble indépendante de la direction de sollicitation, alors qu'aux fortes proportions, il semblerait que celle-ci soit un peu plus anisotrope.

De plus, la contrainte d'écoulement augmente dès lors que l'on introduit des particules d'argile. Puis, aux fortes proportions, ce phénomène tend à saturer, comme on peut le voir sur l'évolution de la contrainte d'écoulement moyenne<sup>5</sup> (cf. Figure 5.10(b)). Ces mêmes observations ont été faites par Fornes [103] avec des matrices de polyamide 6 de masse molaire différente. Dans ce cas, la saturation se produit alors plus rapidement pour les masses molaires les plus faibles.

---

<sup>4</sup>voisin du facteur de forme trouvé expérimentalement

<sup>5</sup>moyenne de la contrainte d'écoulement selon les trois directions

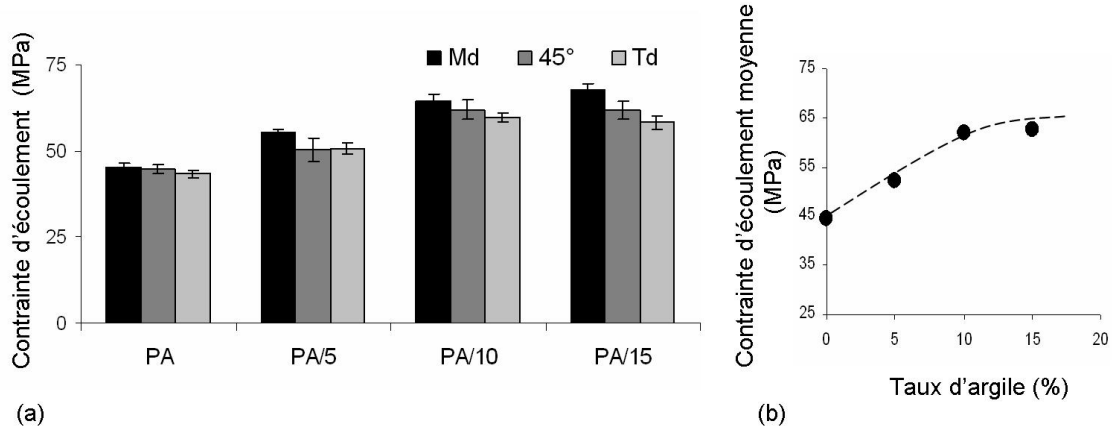


FIG. 5.10 – (a) Évolution de la contrainte d'écoulement des films nanocomposites PA, PA/5, PA/10 et PA/15, en fonction de différentes directions de sollicitation et (b) évolution de la contrainte moyenne selon les trois directions.

Enfin, deux faits sont à relever sur la déformation à rupture des films polyamide (cf. Figure 5.11). En premier, on constate que la déformation à rupture des films diminue proportionnellement avec le taux de renfort. Elle passe de 400% de déformation à moins de 100% pour 15% de renfort (cf. Figure 5.11(b)).

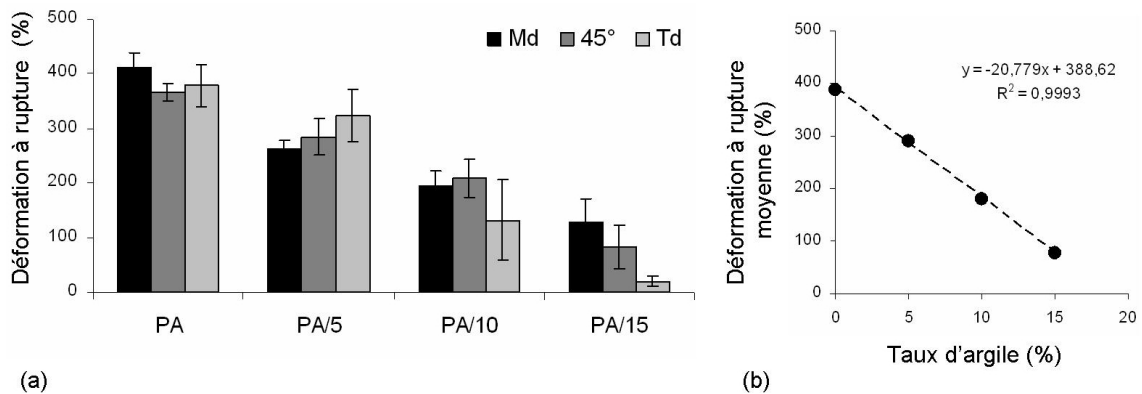


FIG. 5.11 – (a) Évolution de la déformation à rupture des films nanocomposites PA, PA/5, PA/10 et PA/15, en fonction de différentes directions de sollicitation et (b) évolution de la déformation moyenne selon les trois directions.

Puis, contrairement à la déformation à rupture de PA et PA/5, la déformation à rupture du nanocomposite PA/15 est plus sensible à la direction de sollicitation (cf. Figure 5.11(a)). En effet, celle-ci est plus importante selon la direction Md,  $\sim 130\%$ , que selon



la direction Td,  $\sim 20\%$ . Cette anisotropie mécanique est en accord avec les observations que l'on avait faites dans la partie 5.1.4, où l'axe des chaînes (diffraction des plans 020 de la phase  $\gamma$  sur la projection selon MdTd), semblait plus orienté selon la direction Md.

En conclusion, lorsque l'on augmente le taux d'argile dans une matrice polyamide, la dispersion et la morphologie des nanocomposites est similaire. De plus, aux taux de renforts élevés, on a pu constater que l'exfoliation de l'argile commence à s'effectuer moins bien et que les films étaient plus texturés. En conséquence, les propriétés mécaniques de ces films nanocomposites sont anisotropes. Enfin, dans nos conditions expérimentales, les matériaux ont été sollicités à l'état vitreux, ce qui peut expliquer pourquoi le module élastique est quasiment proportionnel au taux d'argile, comme vu dans de nombreuses études sur les nanocomposites à matrice polyamide [2, 7, 14, 63, 101].

Avec 15% d'argile, on double le module élastique par rapport à la matrice de polyamide 6 vierge à l'état vitreux. De tels renforcements élastiques seront-ils également observés avec des nanocomposites à matrice polyéthylène ?

## 5.2 Étude des nanocomposites à matrice polyéthylène

Des améliorations des propriétés élastiques telles que celles obtenues dans les nanocomposites à matrice polyamide 6, n'ont pas encore été observées pour les nanocomposites à matrice polyéthylène de haute densité. Dans cette partie, deux études complètes sur la morphologie, la texture et les propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polyéthylène sont exposées.

Analysons tout d'abord l'effet de la mise en forme sur la morphologie, la texture et les conséquences sur les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice polyéthylène.

### 5.2.1 Effet de la mise en forme

Les nanocomposites qui ont servi pour cette étude sont composés de 75% de polyéthylène, 20% de compatibilisant anhydride maléique et 5% d'argile nanofil 15. Ils ont été mis en forme par extrusion soufflage, PE/MA20/5/S, et par pressage, PE/MA20/5/P. Ces deux mises en forme différentes vont-elles modifier la morphologie et les propriétés

mécaniques des nanocomposites ?

### 5.2.1.1 Morphologie et dispersion

Comme on peut le constater sur les clichés de microscopie électronique à transmission, cf. Figure 5.12, la dispersion et l'exfoliation de l'argile semblent identiques pour les deux mises en forme différentes. À cette échelle, les amas d'argile sont relativement bien exfoliés et dispersés dans la matrice.

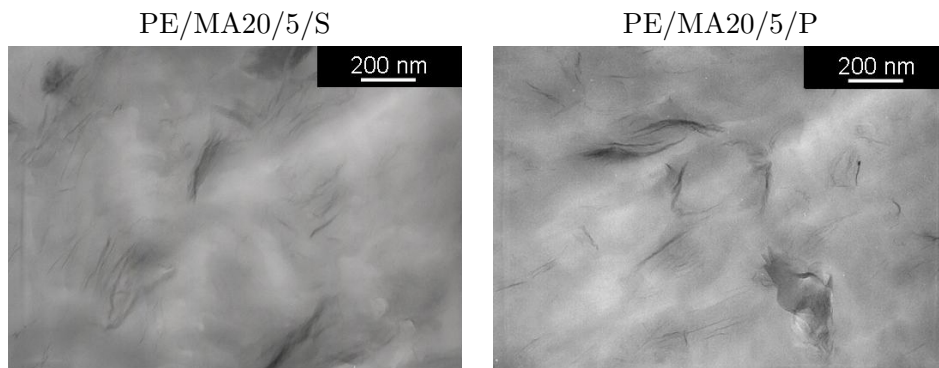


FIG. 5.12 – Observations MET des nanocomposites PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P.

De plus, sur le cliché MET du film mis en forme par pressage, on peut également remarquer que certaines particules d'argile ne sont pas réellement parallèles à la direction d'observation. Ce qui explique certaines zones voilées sur le cliché du nanocomposite PE/MA20/5/P.

Les résultats d'analyses d'images ont confirmé ces observations. En outre, étant donné des incertitudes énoncées dans le chapitre 3 sur le taux d'amas microniques, la densité de particules et les distances interparticules, les paramètres de dispersion des deux nanocomposites peuvent être considérées comme quasiment identiques (cf. Tableau 5.4).

De même les paramètres morphologiques<sup>6</sup> des nanocomposites PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P sont assez proches, et ce, même si la différence globale d'épaisseur de particule semble importante. La figure 5.13 qui représente la comparaison des épaisseurs des différentes classes d'amas en atteste. En effet, si l'on s'attache uniquement aux paramètres morphologiques des amas de taille nano, qui sont en proportion majoritaire dans la matrice,

<sup>6</sup>épaisseur et longueur des particules

Tableau 5.4 – Paramètres extraits de l'analyse d'images pour les nanocomposites PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P.

	Nombre d'entités analysées	$\mu_{aggl\%}$ (%)	$\langle e \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle FF \rangle$	$\langle \varepsilon_{//} \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ (nm)	densité de particules par $\mu m^2$
PE/MA20/5/S	315	33	32	200	10.4	190	170	29
PE/MA20/5/P	301	27	48	215	10,3	123	60	36

ceux-ci sont semblables. Il en est de même pour leurs proportions respectives. En revanche, comme illustré sur la même figure, les particules de taille micronique sont deux fois plus épaisses pour le nanocomposite PE/MA20/5/P. Il est indispensable de rappeler que de par leur faible fréquence d'observation en MET, les paramètres morphologiques des agglomérats microniques sont évalués avec plus d'incertitude que ceux des particules de taille nano. Ce qui peut expliquer la différence d'épaisseur globale en fonction de la mise en forme.

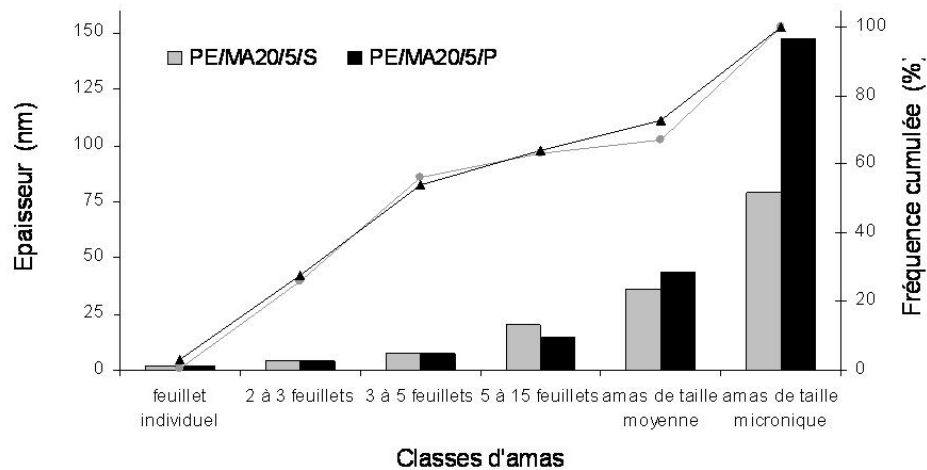


FIG. 5.13 – Comparaison des épaisseurs moyennes (diagramme à barres) et de la proportion cumulée (courbe) des différentes classes d'amas des nanocomposites PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P.

En conclusion, on peut considérer que la mise en forme n'a pas modifié la morphologie et la dispersion des particules d'argile des nanocomposites PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P. Sur les clichés de microscopie électronique à transmission, on a pu constater que les particules d'argiles semblaient moins orientées dans le nanocomposite pressé PE/MA20/5/P. Aussi, la microscopie électronique à transmission n'est pas la technique la

plus adaptée pour quantifier l'orientation des particules d'argile. En revanche, en diffusion des rayons X, il sera possible de déterminer si la mise en forme influence réellement leur orientation dans la matrice.

### 5.2.1.2 Texture cristalline et orientation des particules d'argile

La figure 5.14 présente les spectres 2D de diffusion des nanocomposites obtenus pour trois orientations différentes source - échantillon. Sur le spectre, selon la projection MdNd du nanocomposite mis en forme par extrusion gonflage, cf. Figure 5.14(a), la diffusion due aux plaquettes et celle due aux lamelles cristallines sont perpendiculaires. Cela permet aisément de les différencier. Ainsi, sur la base d'une longue période bien définie pour le polyéthylène,  $\sim 20\text{nm}$ , la diffusion des lamelles cristallines est bien localisée. De plus, par un raisonnement similaire, les amas d'argile, qui n'ont pas de longueur de corrélation définie, ont une diffusion plus étalée. L'observation du cliché selon MdNd nous indique alors que la diffusion due aux lamelles cristallines se trouve sur l'équateur alors que la diffusion due aux plaquettes de montmorillonite se trouve sur la direction polaire. Remarquons également que l'intensité diffusée par les plaquettes d'argile est plus importante que l'intensité diffusée par les lamelles cristallines, comme attendu en rapport à la différence de densité électronique entre les plaquettes d'argile et la matrice (cf. Eq. 4.1). Ainsi, sur les deux autres spectres de PE/MA20/5/S, il est possible d'identifier la diffusion de ces deux entités. Sur la projection selon MdTd, seules les lamelles cristallines diffusent et ce, essentiellement selon la direction Md. De même, sur la projection selon TdNd, seules les plaquettes de montmorillonite diffusent et ce, essentiellement selon la direction Nd.

Les spectres de diffusion du nanocomposite mis en forme par pressage, cf. Figure 5.14(b), sont également différents en fonction du plan de projection. En outre, contrairement au nanocomposite soufflé PE/MA20/5/S, la diffusion des lamelles cristallines décrit un halo orthotrope sur les trois projections. Par conséquent, dans un diagramme de Wilchinsky l'orientation moyenne des lamelles cristallines et des particules d'argile des films PE/MA20/5/S et PE/MA20/5P, devrait être différente.

### Analyse de la texture et de l'orientation des amas d'argile

La description de la méthodologie utilisée pour construire les diagrammes ternaires d'orientation, diagramme de Wilchinsky, est faite dans le Chapitre 2 Partie 2.4.1.4.

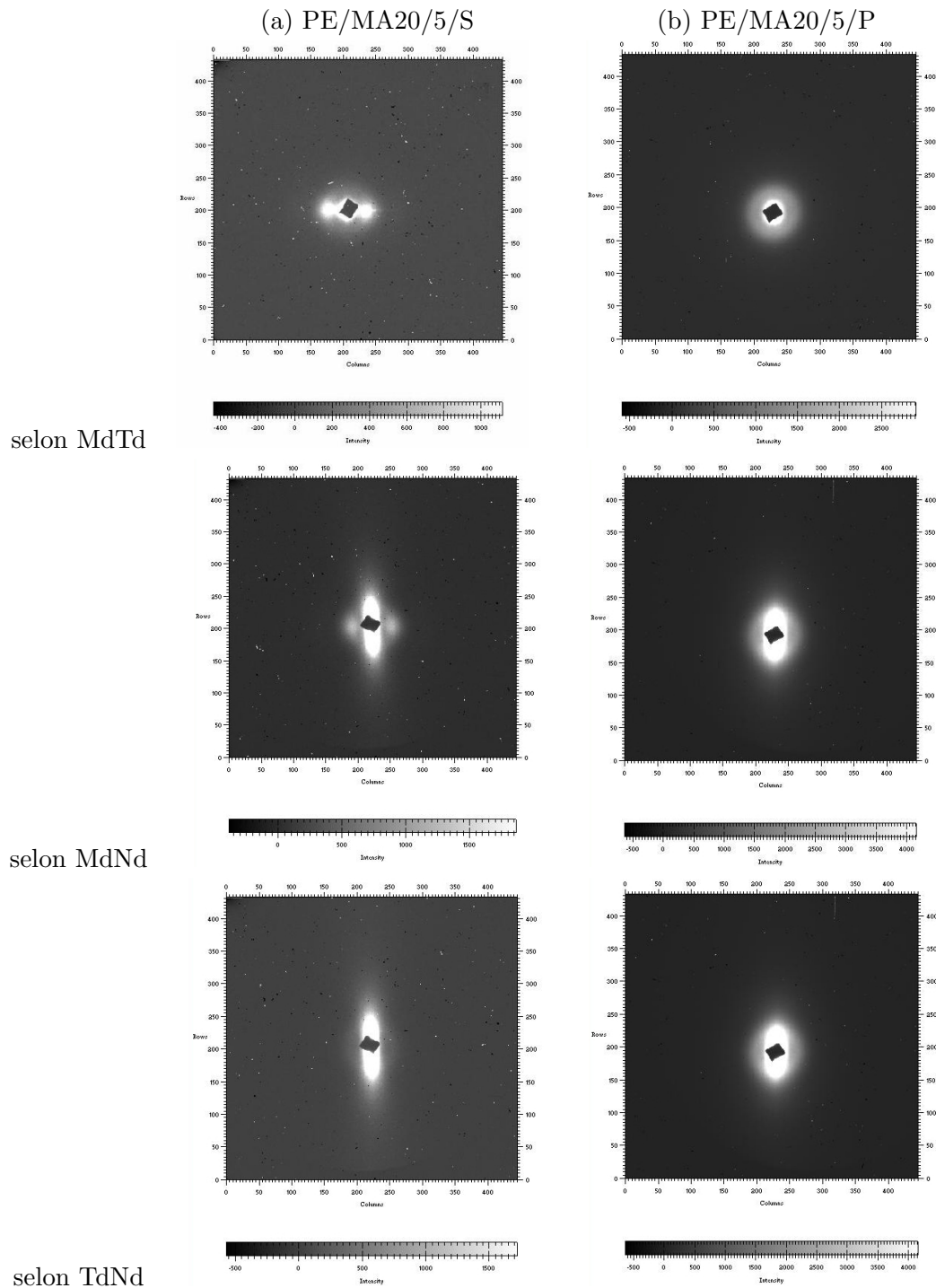


FIG. 5.14 – Spectres de diffusion des rayons X des nanocomposites (a) PE/MA20/5/S et (b) PE/MA20/5/P. La seconde direction du plan de projection est parallèle à l'axe des pôles.

La figure 5.15 présente l'orientation respective des amas d'argile et des lamelles cristallines en fonction de la mise en forme.

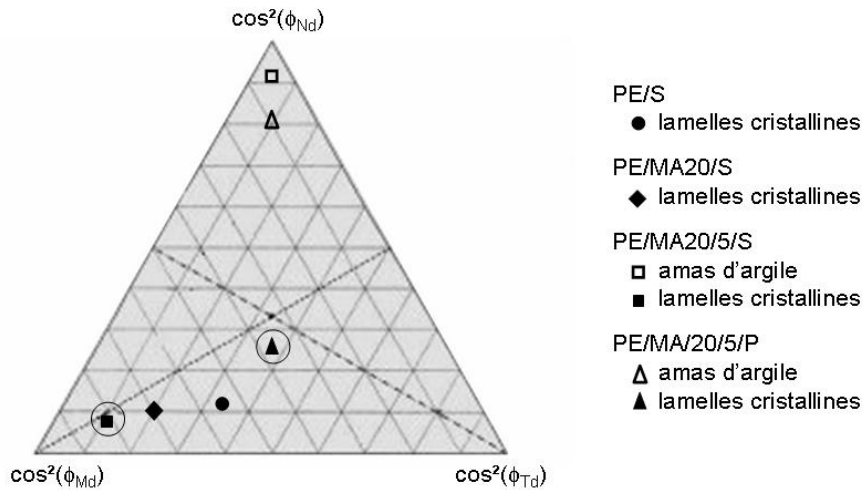


FIG. 5.15 – Représentation, dans un diagramme de Wilchinsky, de l'orientation des amas d'argile et des lamelles cristallines en fonction de la mise en forme (données entourées). L'orientation des lamelles cristallines des films extrudés soufflés de polyéthylène, PE/S, et de polyéthylène avec 20% de compatibilisant anhydride maléique, PE/MA20/S, est également montrée.

On constate que la normale aux feuillets de montmorillonite des deux nanocomposites est extrêmement orientée dans la direction Nd. En effet, le cisaillement important lors de l'extrusion-soufflage provoque une très forte orientation des plaquettes de montmorillonite, parallèlement au plan du film. De même, par pressage à chaud, l'orientation des plaquettes est un peu moins marquée, quoiqu'encore très importante. Dans les deux cas, les feuillets sont bien orientés dans le plan du film. Ceci laisse penser que quelle que soit la direction de sollicitation mécanique, dans le plan du film, les feuillets de montmorillonite vont jouer quasiment le même rôle.

Au contraire, un grande différence de texture cristalline est observée entre les deux films, comme ce qui était prévisible (cf. Figure 5.14). En effet, sur le diagramme, on peut voir que la microstructure cristalline est quasiment isotrope dans le cas du film mis en forme par pressage à chaud, localisation de la normale proche de l'intersection des trois bissectrices, alors que les lamelles sont très orientées dans le cas du film mis en forme par extrusion-soufflage, localisation de la normale proche du sommet  $\cos^2(\phi_{Md})$ .

L'orientation des lamelles cristallines des films extrudés soufflés de polyéthylène, PE/S, et de polyéthylène avec 20% de compatibilisant anhydride maléique, PE/MA20/S, est également reportée sur la figure 5.15. On peut constater que celle-ci est différente. En effet, pour la matrice de polyéthylène seule, PE/S, les lamelles cristallines sont orientées de façon relativement orthotrope dans le plan du film, normale proche de la bissectrice de l'angle  $Md\hat{N}dTd$ . Alors que dans le film de PE/MA20/S, celles-ci sont plus orientées selon la direction d'extrusion, Md.

### Compréhension des textures cristallines observées

L'origine de la texturation cristalline dans les films extrudés soufflés de polyéthylène a été beaucoup étudiée dans la littérature [37, 44, 45, 96, 108, 109]. Entre autres, les travaux de Keller et Machin [44] montrent que les textures cristallines des films sont liées aux niveaux de contraintes (longitudinale du tirage et transversale du gonflage, cf. Figure 2.5) que l'on applique au matériau à l'état fondu. De même, Guichon [37] fait un parallèle entre les paramètres moléculaires de films polyéthylène, leurs textures cristallines et l'incidence sur les propriétés mécaniques. Tous ces travaux ont montrés que les propriétés mécaniques étaient grandement fonction de l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la matrice.

De Gennes a été un des premiers à décrire les mécanismes fondamentaux de déformation des chaînes macromoléculaires en solution diluée. Il a introduit le concept de transition de la pelote statistique à l'état de chaînes étirée [110]. Ainsi, si les contraintes sont trop faibles elles ne parviennent pas à étirer les chaînes macromoléculaires et celles-ci restent à l'état de pelote statistique. Au contraire, quand la contrainte devient assez importante, les chaînes macromoléculaires s'étendent dans la direction d'écoulement. La généralisation des résultats obtenus sur des films extrudés soufflés de nature différente est difficile à réaliser. Néanmoins, en se basant sur le concept de De Gennes, elle peut se résumer à l'histoire thermomécanique du matériau [95], que l'on peut quantifier par le nombre de Deborah :

$$D_e = \frac{\lambda}{t} \quad (5.1)$$

où  $\lambda$  est le temps de relaxation du polymère à la température du procédé et  $t$  le temps propre du procédé (temps que le polymère passe à l'état fondu). Dans la mise en forme par extrusion soufflage, les chaînes macromoléculaires sont étirées selon la direction Md à la sortie de la filière. Ainsi, si les conditions expérimentales laissent suffisamment de temps dans le fondu aux chaînes macromoléculaires ( $D_e < 1$ , soit faibles contraintes), celles-ci

vont pouvoir se relaxer avant de se figer. Dans le cas contraire, lorsque le temps du procédé devient comparable au temps de relaxation du matériau ( $D_e > 1$ , soit fortes contraintes), les chaînes macromoléculaires n'ont plus la possibilité de recouvrir la contrainte et de se relaxer. Celles-ci sont alors figées à l'état orienté.

De plus, comme le souligne Laffargue [95], la valeur du nombre de Deborah est difficile à calculer du fait de la structure très complexe des dispositifs d'extrusion. Dès lors, nous avons uniquement comparé le temps de relaxation des différents mélanges polyéthylène avec ou sans compatibilisant anhydride maléique, avec ou sans argile, pour pouvoir comparer l'histoire thermomécanique des différentes formulations.

Le tableau 5.5, récapitule les temps de relaxation des différents mélanges obtenus à la température de 200 °C, température du mélange à la sortie de la filière annulaire. Ces mesures ont été réalisées par rhéologie avec une géométrie plan/plan, avec un diamètre de 25 mm, pour un balayage de 0,01 à 0,1 rad.s<sup>-1</sup>, sur des plaques pressées d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm pour une déformation de 12% [12]. La détermination du temps de relaxation,  $\lambda$ , est extrapolée à partir de la fréquence  $\omega$  du maximum de la courbe  $\eta'' = f(\eta')$  ( $\omega \cdot \lambda = 1$ ). Ces mesures montrent que l'introduction de 20% de compatibilisant anhydride maléique double le temps de relaxation du mélange. Cependant, les mesures rhéologiques peuvent être affectées par la présence de charges. En outre, il n'est pas évident que les temps de relaxation des nanocomposites estimés par analyse rhéologique soient exacts. Néanmoins, on a pu constater que le comportement rhéologique n'était pas profondément modifié par la présence d'argile (cf. Tableau 5.5  $\lambda_{200^\circ C}$  et  $\lambda_{220^\circ C}$ ). Donc on peut penser que les temps de relaxation trouvés ont une signification physique.

Tableau 5.5 – Temps de relaxation obtenus par rhéologie avec une géométrie plan/plan à 200 °C et 220 °C, pour les formulations PE, PE/MA et PE/MA20/5. Conditions expérimentales : rhéologie plan/plan,  $\phi = 25$  mm, 0,01 à 0,1 rad.s<sup>-1</sup>, 12% déformation [12].

	PE	PE/MA20	PE/MA20/5
$\lambda_{200^\circ C}$ (s)	31	63	63
$\lambda_{220^\circ C}$ (s)	-	63	63

Ainsi, grâce à ces expériences de rhéologie plan/plan, nous sommes en mesure d'expliquer les deux différentes textures de films extrudés soufflés que nous avons observées :

- aux faibles temps de relaxation,  $D_e < 1$ , comme par exemple pour le film PE/S, les chaînes macromoléculaires qui sont orientées en sortie de filière, ont le temps



de se relaxer et de former des lamelles cristallines orthotropes dans le plan du film (cf. Figure 5.16(a)). De même, un parallèle peut être fait avec le film pressé, PE/MA20/5/P, où l'intensité des contraintes est moins importante que pendant la mise en forme par extrusion soufflage. De fait, les lamelles cristallines s'organisent en morphologie sphérolitique.

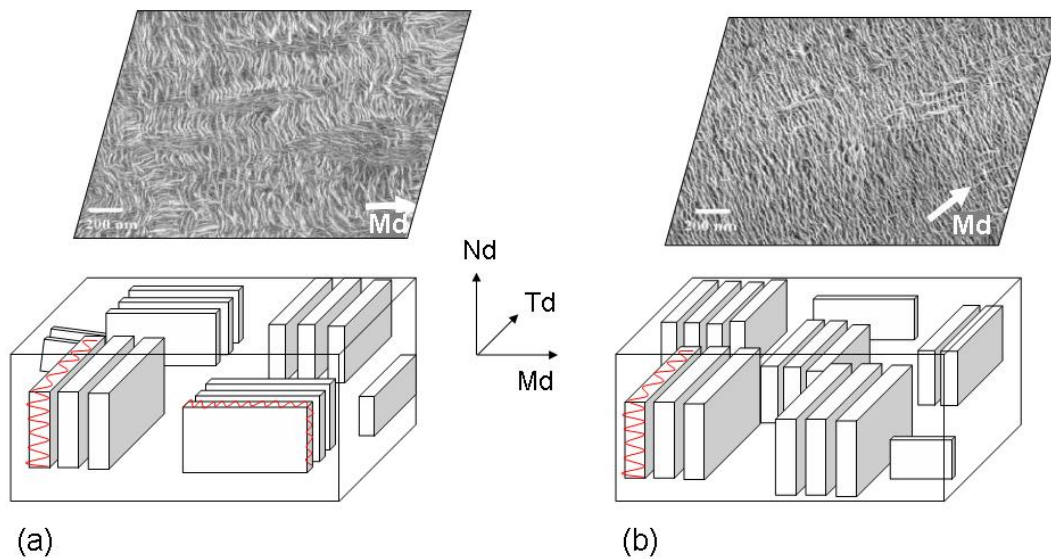


FIG. 5.16 – Représentation schématique de l'orientation des lamelles cristallines observées en fonction de la mise en forme : (a) lamelles bi-orientées (cas du PE/S), et (b) lamelles mono-orientées (cas du PE/MA20/S et PE/MA20/5/S).

- aux grands temps de relaxation,  $D_e > 1$ , comme par exemple pour les films PE/MA20/S et PE/MA20/5/S, les chaînes macromoléculaires dans le fondu n'ont plus le temps de se relaxer avant que le film ne se fige. Par conséquent, les chaînes, après refroidissement, restent étirées et forment des lamelles cristallines très orientées selon Md, direction d'extrusion du film (cf. Figure 5.16(b)).

Ainsi, pour les films présentant une orientation des lamelles cristallines on devrait observer, pour des températures au-dessus de la température de la transition vitreuse, une anisotropie des propriétés mécaniques.

Dans un dernier temps, avant d'analyser et de comparer les propriétés mécaniques en fonction de la texture cristalline, il est indispensable de vérifier que pendant la mise en forme, le taux de cristallinité et la périodicité des lamelles cristallines n'ont pas été affectés.

### Taux de cristallinité et périodicité cristalline

Le tableau 5.6 récapitule les taux de cristallinité, les longues périodes et les épaisseurs des lamelles cristallines des nanocomposites mis en forme par pressage et par extrusion soufflage. Ainsi, dans ces conditions de mise en forme, la cristallinité, la périodicité d'empilement et les épaisseurs des lamelles cristallines sont identiques. Par conséquent, l'étude des matériaux PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P mettra en avant uniquement des effets de texture cristalline sur les propriétés mécaniques.

Tableau 5.6 – Taux de cristallinité (DSC), longues périodes et épaisseurs des lamelles cristallines (SAXS) des nanocomposites PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P.

	Taux de cristallinité (%)	Longue période (nm)	Epaisseur des lamelles cristallines (nm)
PE/MA20/5/S	61	19,6 +/-0,1	12 +/-0,1
PE/MA20/5/P	63	19,7 +/-0,3	12,4 +/-0,2

#### 5.2.1.3 Étude des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films nanocomposites ont été caractérisées par traction uniaxiale à température ambiante, ( $T > T_g$ ). Les figures 5.17, 5.18 et 5.19 reportent le module élastique, la contrainte d'écoulement et la déformation à rupture des films PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P. Les données obtenues pour les films PE/S, PE/MA20/S sont également reportées.

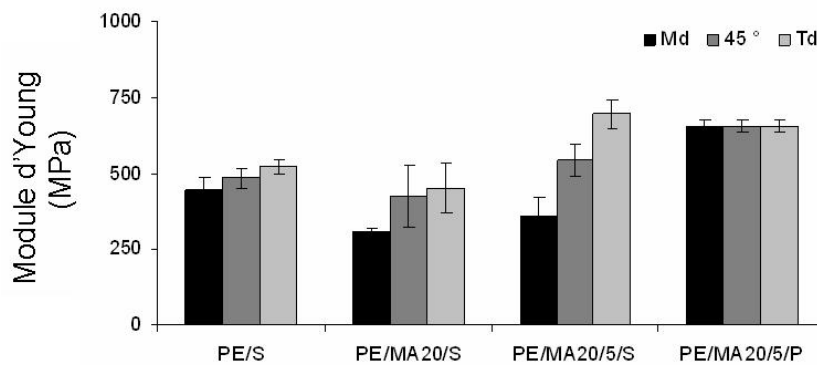


FIG. 5.17 – Évolution du module d'Young des films PE/S, PE/MA20/S, PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P.

Tout d'abord, on constate que le module élastique des films PE/S, PE/MA20/S et PE/MA20/5/P sont peu sensibles à la direction de sollicitation. Ces résultats sont en accord avec les textures cristallines analysées où PE/S, PE/MA20 et PE/MA20/5/P avaient une texture relativement orthotrope (cf. Figure 5.15). Au contraire, le nanocomposite PE/MA20/5/S, pour lequel les lamelles cristallines étaient plus orientées, présente un module élastique plus important selon la direction Td. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu du fait que les lamelles cristallines sont orientées et que l'on les sollicite en association avec de la phase amorphe, selon deux directions perpendiculaires. Ainsi, schématiquement, lorsque l'on déforme selon Md, mêmes si les lamelles sont principalement sollicitées selon l'axe des chaînes, le module du film est plus faible compte tenu de l'association en séries avec de la phase amorphe. Au contraire, lorsque l'on déforme selon Td, on peut considérer que les lamelles cristallines et la phase amorphe sont sollicitées en parallèle. Le module du film est alors plus fort.

De plus, l'anhydride maléique joue un rôle de plastifiant étant donné que le film PE/MA20/S a un module élastique plus faible que celui du polyéthylène seul. On retrouve également cet effet sur la contrainte d'écoulement (cf. Figure 5.18).

Enfin, le module élastique moyen des films<sup>7</sup> augmente avec l'ajout d'argile. Dans le cas du film nanocomposite mis en forme par pressage, le renforcement est plus important du fait de l'absence de texture cristalline, tout autre paramètre étant égal par ailleurs.

Ensuite, les mêmes remarques sont valables pour la contrainte d'écoulement (cf. Figure 5.18). En effet, les films PE/S et PE/MA20/S ont une contrainte d'écoulement qui est orthotrope, alors que pour le nanocomposite PE/MA20/5/S, celle-ci est anisotrope. De plus, la contrainte d'écoulement augmente pour les films chargés, comme pour les nanocomposites à matrice polyamide. Enfin, le film mis en forme par pressage présente un seuil d'écoulement moyen légèrement supérieur à celui du nanocomposite PE/MA20/5/S, de fait d'une texture cristalline différente.

Enfin, les effets de texture sont plus marqués pour la déformation des films mis en forme par extrusion soufflage (cf. Figure 5.19). En effet, l'orientation des lamelles cristallines induit une anisotropie mécanique dès lors que l'on s'éloigne de la bissectrice, comme illustré sur la figure.

---

<sup>7</sup>selon les trois directions

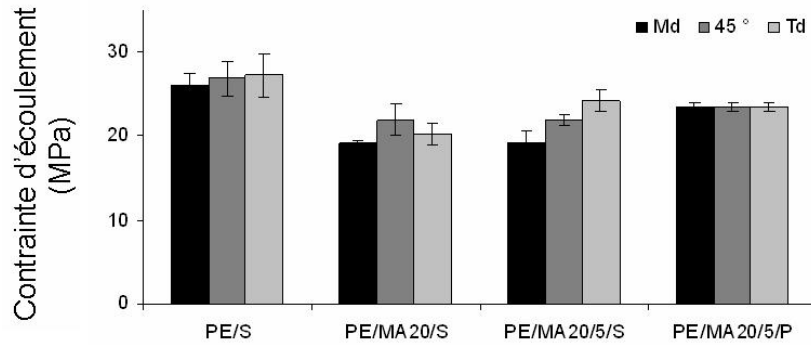


FIG. 5.18 – Évolution de la contrainte d'écoulement des films PE/S, PE/MA20/S, PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P.

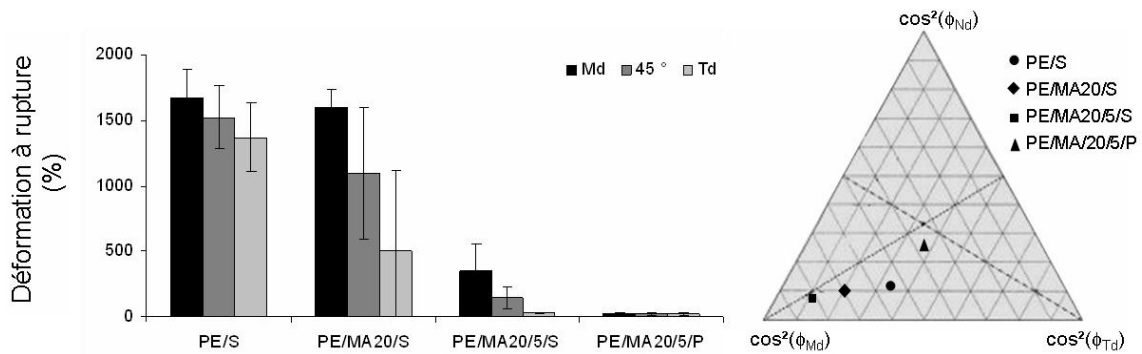


FIG. 5.19 – Évolution de la déformation à rupture des films PE/S, PE/MA20/S, PE/MA20/5/S et PE/MA20/5/P et parallèle avec l'orientation des lamelles cristallines.

Un parallèle peut être fait avec le mécanisme de déformation des différentes zones de sphérolites, comme schématisé sur la figure 5.20 [41, 111]. En outre, lorsque les lamelles sont très orientées, par exemple pour le film PE/MA20/5/S, et que l'on déforme parallèlement à l'axe des chaînes, celles-ci vont pouvoir continuer à s'étirer dans la direction de traction<sup>8</sup>. Au contraire, si les lamelles sont sollicitées perpendiculairement à l'axe des chaînes leur déformation est limitée et celles-ci se cassent facilement.

La mise en forme influence aussi la déformation à rupture des films. Entre autres, avec une mise en forme par pressage la déformation à rupture est beaucoup plus faible, du fait

<sup>8</sup>mécanisme de fibrillation ou encore de fragmentation

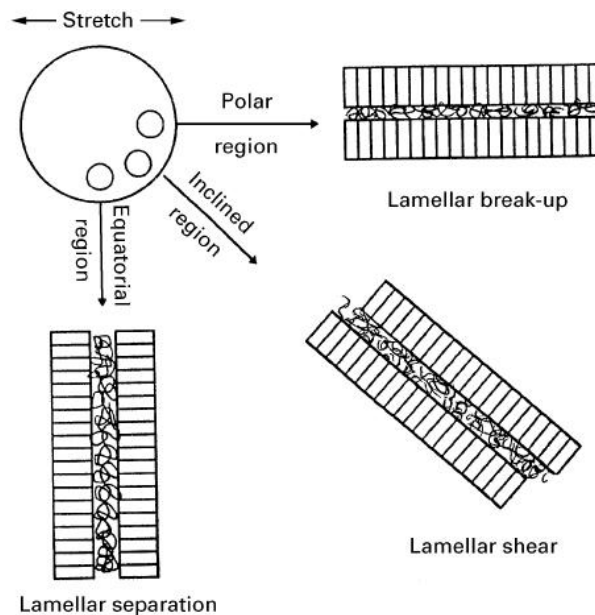


FIG. 5.20 – Représentation simplifiée des différents mécanisme de déformation d’une sphérolite. Dans la région équatoriale les lamelles cristallines se fragmentent et s’alignent et dans la polaire les lamelles cristallines se cassent [111].

de mécanismes *mixtes* de déformation des sphérolites (cf. Figure 5.20).

Enfin, on peut constater que la déformation à rupture chute fortement du fait de la présence d’argile mais également par ajout de compatibilisant.

En conclusion, ce travail met en évidence des effets directs de la texture cristalline sur le renforcement des nanocomposites à matrice semi-cristalline. Entre autres, la comparaison de deux nanocomposites mis en forme par extrusion soufflage ou par pressage, permet d’apprécier uniquement l’effet de la texture cristalline. Nous avons pu constater que celle-ci jouait un rôle important sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites à matrice semi-cristalline, comme nous l’attendions. Paradoxalement, dans la littérature peu d’études la prennent en compte lors de l’analyse des propriétés des nanocomposites. De la même façon, nous nous proposons d’analyser dans une prochaine partie, l’effet du taux de renfort sur la morphologie, la texture et les propriétés mécaniques de films extrudés soufflés, formulés avec deux compatibilisants de nature différente.

### 5.2.2 Effet du taux de renfort

L'étude suivante sur la morphologie, la texture et les propriétés mécaniques dans une matrice polyéthylène, porte sur des films mis en forme par extrusion soufflage. Deux compatibilisants de nature différente, anhydride maléique (MA) et cire de polyéthylène oxydée (PEo), ont été choisis pour cette étude. Les proportions de chaque composant de base des formulations sont récapitulés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 – Description des nanocomposites à matrice polyéthylène utilisés pour l'étude de l'influence du taux de renfort.

Nomenclature	Polyéthylène (%)	Compatibilisant (%)	Taux de renfort (%)
		Anhydride Maléique	
PE/MA20/5	75	20	5
PE/MA40/10	50	40	10
PE/MA52/13	35	52	13
		Cire de polyéthylène oxydée	
PE/PEo30/5	65	30	5
PE/PEo30/10	60	30	10
PE/PEo30/15	55	30	15

#### 5.2.2.1 Morphologie et dispersion

La morphologie des nanocomposites à matrice polyéthylène, a été caractérisée pour les nanocomposites avec les taux de renforts extrêmes (5 et 15%). Les clichés de microscopie électronique à transmission, présentés sur la figure 5.21, montrent que la morphologie du nanocomposite est fonction de la nature du compatibilisant. En effet, les nanocomposites élaborés avec le compatibilisant anhydride maléique ont une morphologie bien exfoliée. En revanche, les nanocomposites élaborés avec la cire de polyéthylène oxydée, présentent une morphologie intercalée, avec une majorité d'agrégats de taille micronique. De plus, il semblerait que la dispersion de l'argile à fort taux de charges soit identique à celle obtenue à faible taux de charges et ce, pour les deux systèmes.

L'analyse fine de la morphologie par analyse d'images en fonction du compatibilisant et du taux d'argile, est récapitulée dans le tableau 5.8.

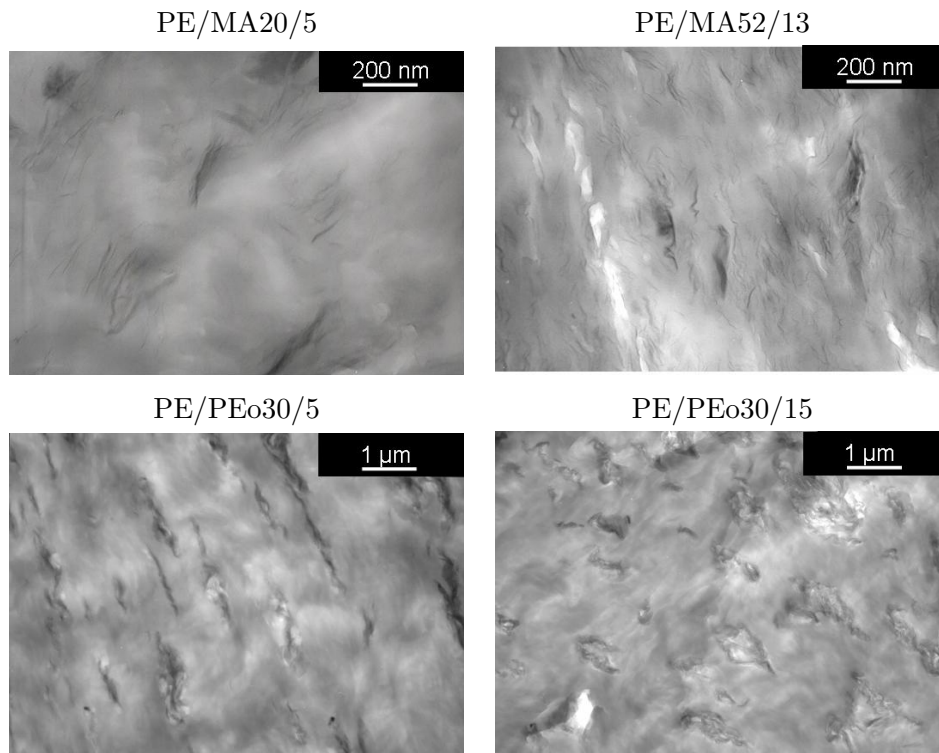


FIG. 5.21 – Observations MET des nanocomposites PE/MA20/5, PE/MA52/13, PE/PEo30/5 et PE/PEo30/15.

Pour les nanocomposites compatibilisés MA, les premières observations par microscopie électronique à transmission sont confirmées. En outre, même si le taux d'amas microniques et l'épaisseur moyenne des amas augmentent légèrement avec le taux de renfort, le nanocomposite PE/MA52/13 présente une bonne dispersion. Les paramètres morphologiques, distances interparticules et densité de particules par  $\mu m^2$  rapportée au taux de renfort, peuvent en témoigner. Ainsi, d'une part, les distances interparticules ont été divisées par 4 lorsque l'on augmente la proportion d'argile à 13%. Cette diminution est sensiblement identique à celle attendue sachant que l'on a multiplié par 2,6 le taux d'argile. Et d'autre part, la densité de particules par  $\mu m^2$  rapportée au taux de renfort augmente lorsque l'on passe de 5 à 13% d'argile dans la matrice.

Pour les nanocomposites compatibilisés avec de la cire de PEO, les différences de morphologies sont également relativement peu sensibles au taux d'argile. En effet, les paramètres de dispersion estimés par analyse d'images sont similaires. De plus, il semblerait, comme pour les nanocomposites compatibilisés MA, que l'épaisseur moyenne des amas augmente avec le taux de renfort.

L'augmentation du taux de renfort n'a pas modifié la morphologie des nanocomposites à matrice polyéthylène. En revanche, nous avons pu constater que celle-ci était toujours différente en fonction de la nature du compatibilisant. Pour mieux appréhender les propriétés mécaniques, il est important d'analyser les textures cristallines de ces différents films nanocomposites extrudés soufflés comme nous l'avons vu précédemment.

### 5.2.2.2 Texture cristalline et orientation des particules d'argile

#### Texture cristalline et orientation des particules d'argile

Les données concernant l'orientation des lamelles cristallines et des particules d'argile sont récapitulées dans le diagramme de Wilchinsky, cf. Figure 5.22. Ce protocole expérimental est identique à celui utilisé dans la partie 5.2.1.2.

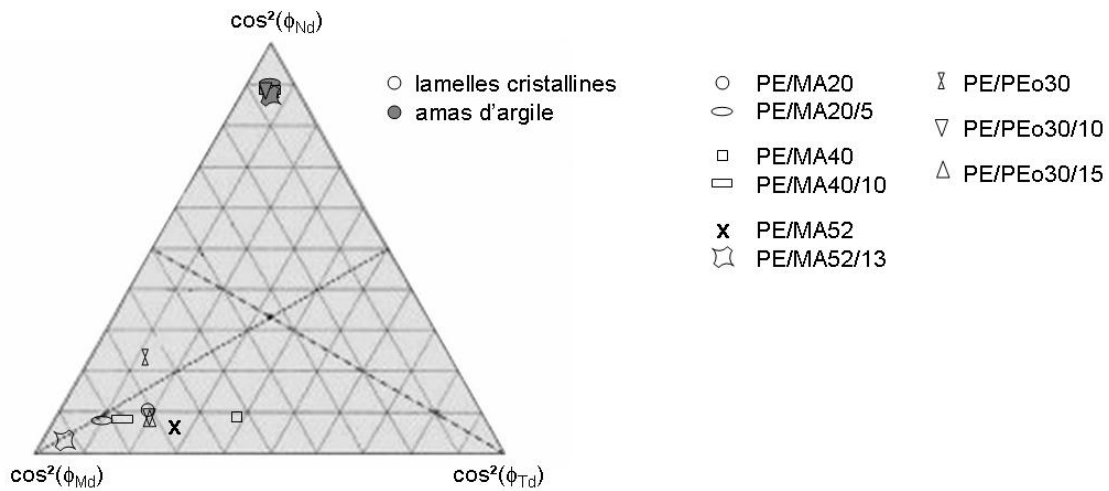


FIG. 5.22 – Représentation dans un diagramme de Wilchinsky de l'orientation des amas d'argile et des lamelles cristallines en fonction du taux de renfort pour des films nanocomposites extrudés soufflés à matrice polyéthylène. L'intensité du signal diffusé par les lamelles cristallines du nanocomposite PE/PEo30/5 n'est pas suffisante pour pouvoir remonter à l'orientation moyenne des lamelles cristallines dans la matrice.

Tout d'abord, on peut remarquer, qu'indépendamment du compatibilisant utilisé et de la proportion d'argile, l'orientation des particules d'argile dans la matrice est la même pour tous les films nanocomposites. Dès lors, on peut conclure légitimement que ce sont les conditions de cisaillement dans le fondu qui orientent les particules pendant la mise en forme des films extrudés soufflés. Par la suite, on considérera l'orientation des particules



	Nombre d'entités analysées	$\mu_{agg}(\%)$ (%)	$\langle e \rangle$ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle FF \rangle$	$\langle \varepsilon_{//} \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$ (nm)	densité de particules par $\mu m^2$	densité de particules par $\mu m^2$ par % <sup>a</sup>
PE/MA20/5	315	33	32	200	10,4	190	170	29	578
PE/MA52/13	538	55	74	306	6,9	45	45	119	918
PE/PEo30/5	136	75	93	537	6,4	463	463	0,65	13
PE/PEo30/15	135	94	186	653	4	414	414	0,75	5

<sup>a</sup> représente la densité d'amas par  $\mu m^2$  rapportée au taux de renfort.

Tableau 5.8 – Paramètres extraits de l'analyse d'images pour les nanocomposites PE/MA20/5, PE/MA52/13, PE/PEo30/5 et PE/PEo30/15.

d'argile des films extrudés soufflés comme strictement dans le plan du film.

Ensuite, on peut constater que l'orientation des lamelles cristallines des films nanocomposites compatibilisés à l'anhydride maléique, est plus marquée aux forts taux de renforts. Deux hypothèses peuvent être utilisées pour expliquer cette forte texturation :

- l'ajout de compatibilisant peut également modifier les temps de relaxation du mélange dans le fondu comme nous avons pu le voir dans la partie 5.2.1.2. D'autant plus que le rapport de la proportion de compatibilisant sur la proportion de renfort est constant dans ces nanocomposites.
- lorsque l'on passe de 5 à 13% d'argile, la densité de particules par  $\mu m^2$  augmente significativement (cf. Tableau 5.8). On peut penser que ce paramètre ait une influence sur la relaxation des chaînes macromoléculaires dans le fondu et par conséquent sur la texture cristalline.

Néanmoins, à plus forte proportion de compatibilisant anhydride maléique, les mélanges non chargés, PE/MA40 et PE/MA52, ne semblent pas présenter d'orientation spécifique des lamelles cristallines. Dès lors, dans le cas de ces mêmes films chargés, la seconde hypothèse sera retenue pour expliquer la texture cristalline.

Enfin, contrairement aux nanocomposites compatibilisés avec de l'anhydride maléique, l'orientation des lamelles cristallines dans les mélanges chargés compatibilisés avec la cire polyéthylène oxydée est identique pour tous les taux de renfort. Il est possible que ces textures soient moins marquées car les distances interparticules sont plus importantes pour les nanocomposites compatibilisés PEO (cf. Tableau 5.8).

### Taux de cristallinité et périodicité cristalline

Les expériences de diffusion des rayons X, ont également permis d'analyser la dépendance de la périodicité des lamelles cristallines. Dans le tableau 5.9, on retrouve les longues périodes des différents films de polyéthylène.

Tout d'abord, on peut constater un effet de masse molaire du compatibilisant sur la longue période des différentes formulations (cf. Chapitre 2). En effet, dans ces conditions expérimentales, la longue période du polyéthylène seul est de 20 nm. Or, dès que l'on introduit du compatibilisant, on remarque que la longue période diminue sensiblement. De plus, il semblerait que cette diminution soit proportionnelle au taux de compatibilisant

Tableau 5.9 – Taux de cristallinité (DSC), longues périodes et épaisseurs des lamelles cristallines (SAXS), des films à matrice polyéthylène compatibilisés avec de l’anhydride maléique ou de la cire de polyéthylène oxydée, pour différents taux d’argile.

	Taux de cristallinité (%)	Longue période (nm)	Épaisseur des lamelles cristallines (nm)
PE/MA20	62,5 +/- 0,9	19,6 +/- 0,2	12,3 +/- 0,1
PE/MA20/5	61 +/- 1,2	19,6 +/- 0,1	12 +/- 0,1
PE/MA40	63,1 +/- 2,1	18,2 +/- 0,2	11,5 +/- 0,1
PE/MA40/10	62,8 +/- 1	18,8 +/- 0,3	11,8 +/- 0,2
PE/MA52	61,9 +/- 1,1	17,6 +/- 0,3	10,9 +/- 0,2
PE/MA52/13	60,9 +/- 0,2	18,6 +/- 0,5	11,3 +/- 0,3
PE/PEo30	61,9 +/- 0,8	18,5 +/- 0,1	11,5 +/- 0,1
PE/PEo30/5	63 +/- 1,24	18,6 +/- 0,1	11,7 +/- 0,1
PE/PEo30/10	60,5 +/- 4	17,5 +/- 0,5	10,6 +/- 0,3
PE/PEo30/15	63 +/- 1,5	17,4 +/- 0,5	11 +/- 0,3

introduit (cf. films PE/MA-x). On retrouve le même effet du taux de compatibilisant sur l'épaisseur des lamelles cristallines.

Ensuite, l'argile n'a pas une influence très forte sur la longue période et l'épaisseur des lamelles cristallines et ce, pour les deux familles de nanocomposite.

Le tableau 5.9 présente également le taux de cristallinité des différents films de polyéthylène. Ce dernier a été déterminé par analyse enthalpique différentielle. On peut constater que l'argile n'a pas d'effet sur le taux de cristallinité des nanocomposites à matrice polyéthylène.

Par conséquent, le taux de cristallinité et la périodicité des lamelles cristallines ne seront pas des paramètres déterminants dans la suite de cette étude.

### 5.2.2.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films nanocomposites ont été caractérisées en traction uniaxiale, dans les mêmes conditions expérimentales que dans la partie 5.2.1. Les figures 5.23, 5.25 et 5.26 reportent le module d'Young, la contrainte d'écoulement et la déformation à rupture des films à matrice polyéthylène pour différents taux d'argile et nature de compatibilisant.

Tout d'abord, on constate que le module élastique des films PE/MA20, PE/MA40, PE/MA40/10, PE/MA52, PE/PEo30, PE/PEo30/5 sont orthotropes. En contrepartie, le module élastique des nanocomposites PE/MA20/5 et PE/PEo30/10 et PE/PEo30/15 sont anisotropes. Ces résultats sont en rapport avec l'analyse des textures observée (cf. Partie 5.2.2.2). En revanche, le nanocomposite PE/MA52/13 a un module d'Young quasiment identique quelle que soit la direction de sollicitation alors qu'il présentait une forte orientation des lamelles cristallines.

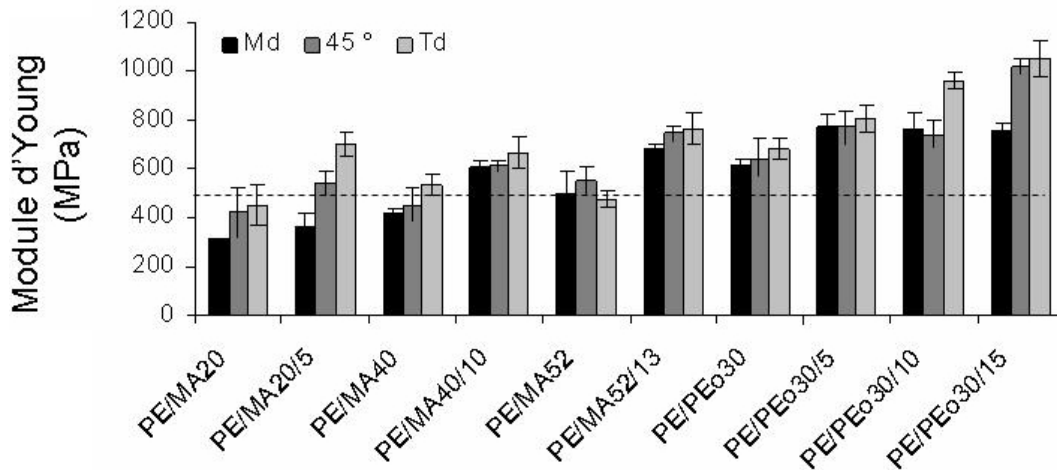


FIG. 5.23 – Évolution du module d'Young des films à matrice polyéthylène compatibilisés avec de l'anhydride maléique ou de la cire de polyéthylène oxydée, pour différents taux d'argile. La ligne en pointillé indique le module d'Young moyen du film polyéthylène vierge extrudé soufflé (PE/S).

De plus, on peut constater que l'ajout de compatibilisant MA fait chuter le module élastique de la matrice par rapport à celui du polyéthylène seul. Cet effet de plastification de la matrice est plus marqué pour le film PE/MA20.

Ensuite, les modules élastiques des films nanocomposites augmentent avec le taux de renfort, comme attendu (cf. Figure 5.23). La figure 5.24 reporte l'évolution du gain élastique moyen<sup>9</sup> en fonction du taux de renfort, pour les nanocomposites à base de MA et de PEo. On peut constater que le renforcement moyen est quasiment linéaire avec la proportion d'argile pour les deux familles de nanocomposite. De plus, étonnamment, les films compatibilisés avec de la cire de polyéthylène oxydée présentent un renforcement identique à ceux des films compatibilisés avec de l'anhydride maléique, alors que leurs morphologies

<sup>9</sup> $E_{nanocomposite}/E_{matrice}$

sont relativement différentes (cf. Partie 5.2.2.1). Ce renforcement, est-il réellement indépendant de la morphologie ?

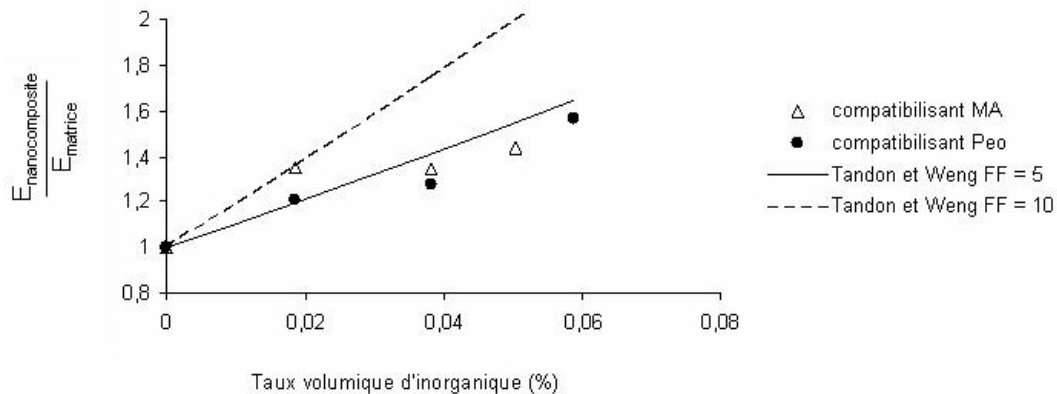


FIG. 5.24 – Évolution du gain élastique moyen, selon les trois directions, en fonction du taux de renfort des films à matrice polyéthylène compatibilisés avec de l'anhydride maléique ou de la cire de polyéthylène oxydée, pour différents taux d'argile.

La figure 5.24 présente également le module élastique relatif prévu par le modèle de Tandon et Weng, pour un composite renforcé par des particules lamellaires avec un facteur de forme moyen égal à 5 et à 10 [14]. Ce modèle ne prend pas en compte l'aspect cristallin de la matrice (taux, orientation et nature des phases) et il considère un couplage rigide entre la matrice et le renfort. Dans le chapitre 4, nous avons émis des doutes sur la validité des facteurs de forme évalués par analyse d'images (cf. Tableau 5.8). Néanmoins, si on considère que la distribution des longueurs moyennes des particules est identique pour tous les nanocomposites, on s'aperçoit que le renforcement est en accord avec les paramètres morphologiques obtenus et en particulier avec l'épaisseur moyenne des particules. En effet, le nanocomposite PE/MA20/5, qui a l'épaisseur moyenne de particule la plus fine, présente le meilleur renforcement. C'est aussi celui qui s'ajuste le mieux avec la valeur prévue par Tandon et Weng pour un facteur de forme de 10. En revanche, le nanocomposite PE/MA52/13 qui a une épaisseur moyenne deux fois plus grosse, est plus proche du renforcement prévu pour un facteur de forme deux fois plus petit, 5, par Tandon et Weng. Par un raisonnement similaire, on peut expliquer l'évolution plus linéaire du renforcement avec le taux d'argile pour les nanocomposites compatibilisés PEo.

La figure 5.25 présente la contrainte d'écoulement des nanocomposites compatibilisés

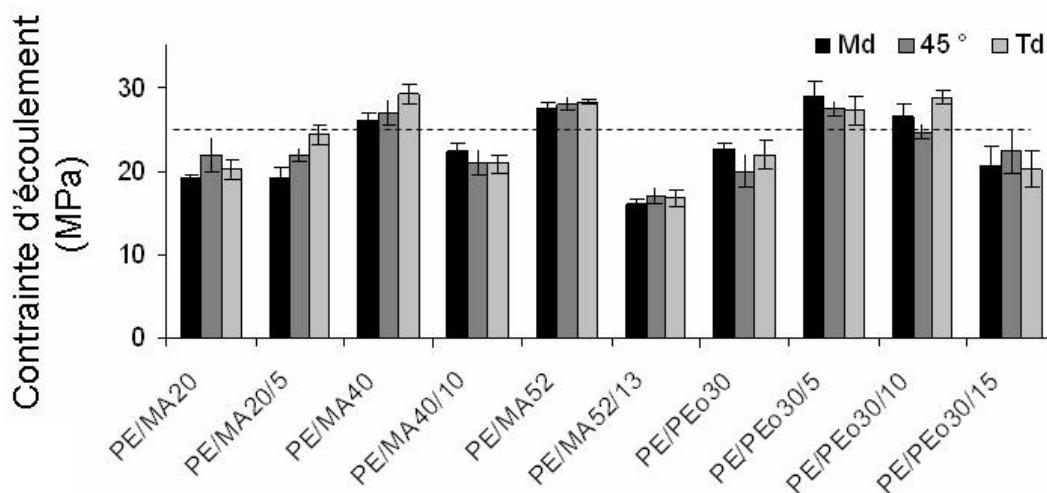


FIG. 5.25 – Évolution de la contrainte d'écoulement des films à matrice polyéthylène compatibilisés avec de l'anhydride maléique ou de la cire de polyéthylène oxydée, pour différents taux d'argile. La ligne en pointillé indique la contrainte d'écoulement moyenne du film polyéthylène vierge extrudé soufflé (PE/S).

MA et PEo. Tout d'abord, on peut constater que toutes les contraintes d'écoulement des films nanocomposites compatibilisés MA sont faibles par rapport aux matrices non chargées. Ce phénomène pourrait être dû au fait que les contraintes d'écoulement sont sensibles aux propriétés de la partie la plus *faible* du matériaux, en l'occurrence l'interface. Or, comme nous le verrons par la suite (cf. Partie 5.3), les interactions entre l'argile et la matrice sont faibles en présence de compatibilisant MA. Ceci permettrait aussi d'expliquer pourquoi les contraintes d'écoulement sont peu sensibles à la texture dans ces nanocomposites.

Ensuite, pour les nanocomposites compatibilisés PEo, les contraintes d'écoulement sont supérieures à celle de la matrice vierge. De la même façon, cela montre que l'interface entre le renfort et la matrice est meilleure en présence de PEo<sup>10</sup>. Cependant, cette fois-ci comme l'orientation des lamelles cristallines est moins prononcée, les contraintes d'écoulement sont orthotropes. De plus, pour le nanocomposite PE/PEo30/15, un moins bon *recouvrement* de l'argile par le compatibilisant, du fait d'un rapport taux de PEo sur taux d'argile plus faible, peut vraisemblablement expliquer la légère diminution de contrainte d'écoulement de ce nanocomposite.

<sup>10</sup>Ce que nous confirmerons dans la partie 5.3

L'ajout de compatibilisant modifie également la déformation à rupture des films par rapport au polyéthylène vierge ( $\varepsilon_{rupture} \sim 1500\%$ , cf. Figure 5.26). C'est effet est plus marqué lorsque le compatibilisant est de faible masse molaire comme c'est le cas pour le PEO ( $\varepsilon_{rupture} < 150\%$ ).

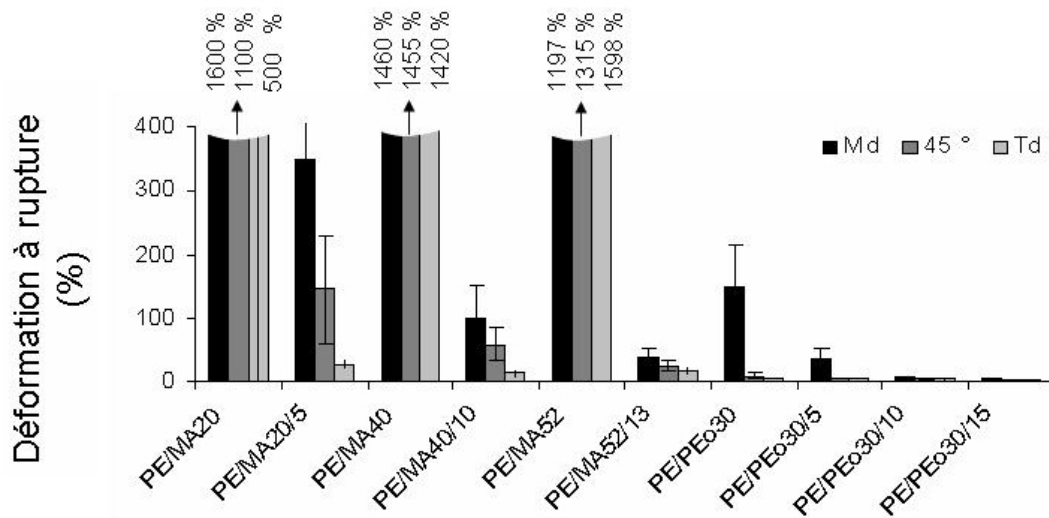


FIG. 5.26 – Évolution de la déformation à rupture des films à matrice polyéthylène compatibilisés avec de l'anhydride maléique ou de la cire de polyéthylène oxydée, pour différents taux d'argile. Les histogrammes des films PE/MA20, PE/MA40 et PE/MA52 sont tronqués.

De plus, les déformation à rupture obtenues pour ces films sont en accord avec leurs textures cristallines évaluées par SAXS. En outre, le film PE/MA40 pour lequel l'orientation des lamelles cristallines était la plus proche de la texture orthotrope, présente bien la même déformation à rupture dans les trois directions. Au contraire, tous les nanocomposites présentent une forte anisotropie (cf. Figure 5.22).

Enfin, la déformation à rupture des films compatibilisés MA et PEO chute dès lors que l'on introduit de l'argile (cf. Figure 5.26). De plus, nous pouvons noter que lorsque les interfaces ne sont pas bonnes (MA), la diminution de l'allongement à la rupture est beaucoup moins marquée que lorsque les interfaces sont plus fortes (PEo). Aussi, les taux de déformation obtenus avec le compatibilisant anhydride maléique conjugués au renforcement restent toutefois intéressants pour cette famille de nanocomposite. En revanche, les nanocomposites compatibilisés PEO sont quasiment inexploitablement industriellement au vu des taux de déformation obtenus ( $\varepsilon_{rupture} < 20\%$  pour 5% d'argile). La faible masse molaire du compatibilisant PEO, la différence de morphologie, présence d'agglomérats de

taille micronique, et des interactions plus fortes entre le renfort et la matrice peuvent donc expliquer ces faibles déformations à rupture.

#### 5.2.2.4 Analyse des relations microstructure - propriétés

A ce stade, il semble important de dresser un bilan des relations microstructure - propriétés des nanocomposites à renfort lamellaires. En effet, nous avons pu constater que les propriétés de tous les films **non chargés et chargés** que nous avons analysés, étaient fortement dépendantes de la direction de sollicitation.

Pour illustrer ceci, nous avons défini un degré d'anisotropie issu des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles :

$$\alpha_{saxs} = \frac{2 \cdot \cos^2(\phi_{Td})}{\cos^2(\phi_{Td}) + \cos^2(\phi_{Md})} \quad (5.2)$$

Ce dernier est proche de 1 dans le cas où les lamelles sont orthotropes et tend vers 0 en théorie pour une forte anisotropie. En pratique, il s'est avéré que l'on observait toujours sur les clichés de diffusion un halo orthotrope selon la direction  $T_d$ , halo suffisant pour faire tendre  $\alpha_{saxs}$  vers 0,2 et non vers 0 dans le cas d'une forte anisotropie. On a également défini un degré d'anisotropie mécanique :

$$\alpha_{méca} = \frac{\varepsilon_{Td}}{\varepsilon_{Md}} \quad (5.3)$$

qui prend 1 comme valeur pour une texture orthotrope et 0 pour une texture orientée.

La figure 5.27, qui représente  $\alpha_{saxs} = f(\alpha_{méca})$ , permet de souligner la bonne corrélation entre les facteurs d'orientation mesurés en diffusion et à partir de la déformation à rupture, et d'expliquer ainsi la réponse mécanique des films en fonction de la direction de sollicitation. Après vérification, les quelques points s'écartant le plus de la droite ( $\alpha_{méca} \sim 0.3$ ) correspondent à des films qui ont des faibles déformations à rupture dans les deux directions Md et Td, donc pour lesquels les incertitudes de mesure sont les plus grandes. Ainsi, d'après ces éléments, la texture cristalline joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des nanocomposites semi-cristallins.

En conclusion, l'analyse morphologique réalisée dans la partie 5.2.2.1, a montré des états de dispersion très différents en fonction de la nature du compatibilisant, cire de polyéthylène oxydée ou de l'anhydride maléique. En outre, la morphologie des nanocomposites



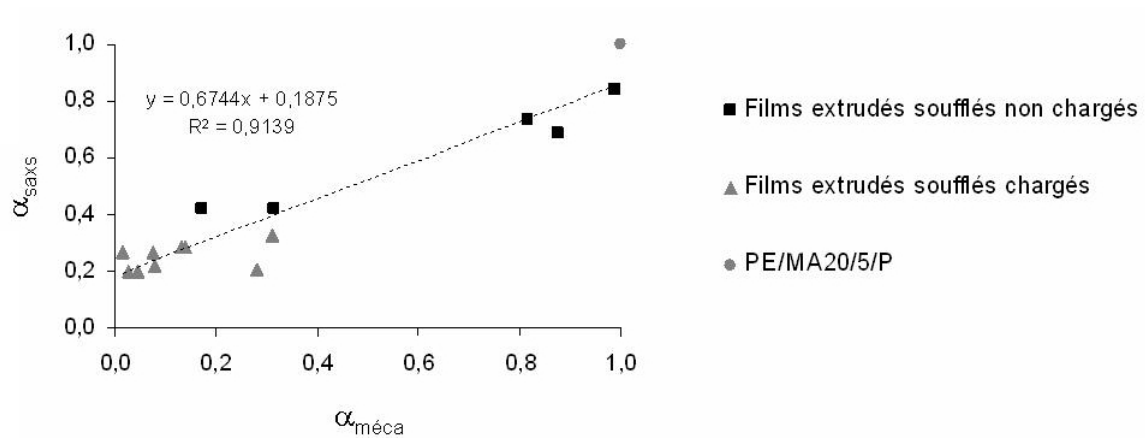


FIG. 5.27 – Variations relatives des coefficients d'anisotropie déterminés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par essai mécanique pour différents films extrudés soufflés non chargés et chargés, à base de polyéthylène.

à PE/MA est bien exfoliée alors que celle des nanocomposites PE/PEo est composée majoritairement d'amas intercalés de taille micronique. D'une façon générale, nous avons pu constater, comme dans l'étude sur les polyamides (cf. Partie 5.1), que les films extrudés soufflés étaient très texturés avec les chaînes macromoléculaires orientées selon la direction d'extrusion et les particules d'argile *couchées* dans le plan du film. De plus, la comparaison des modules moyens avec les valeurs proposées par le modèle de Tandon et Weng, a montré qu'il était possible de faire un parallèle entre nos résultats et l'épaisseur moyenne des particules d'argile des différents nanocomposites. Enfin, nous avons pu constater, étonnamment, que le renforcement moyen était identique pour des nanocomposites qui avaient des morphologies très différentes. Dès lors, pour obtenir des nanocomposites performants, il est légitime de s'interroger sur l'existence d'une morphologie idéalement exfoliée et sur le rôle des interactions renforts - lamelles cristallines.

### 5.3 Analyse des interactions renfort - matrice

Comme il a été vu précédemment, des améliorations considérables des propriétés mécaniques essentiellement au dessus de  $T_g$  ont été observées très tôt pour les nanocomposites à matrice polyamide-6. L'argument souvent avancé pour expliquer de telles performances aux faibles taux de renfort est basé sur l'existence de fortes interactions entre l'argile et les cristallites dans les nanocomposites à matrice polyamide. Parallèlement, les nanocomposites à matrice polyéthylène de cette étude présentent des améliorations plus modestes des propriétés. De plus, les résultats mettent en avant un renforcement du module élastique indépendant de la morphologie du nanocomposite. Cependant, il faut toutefois faire attention car si la morphologie des nanocomposites est différente en fonction du compatibilisant, la nature des interactions entre le renfort et la matrice a également pu être modifiée. Or, les interactions entre le renfort et la matrice, au même titre que la morphologie, jouent un rôle dans les mécanismes de renforcement qu'il est important, à ce stade, d'analyser.

L'étude des clichés de diffusion des rayons X aux petits angles permet de déterminer globalement l'orientation des plaquettes et des lamelles cristallines. Cependant, elle ne permet pas de préciser la nature de l'interaction entre les lamelles cristallines et les plaquettes de montmorillonite. De plus, le type d'interactions entre les plaquettes et les chaînes de polymère est difficile à mettre en évidence même de manière indirecte, par microscopie électronique à transmission ou par calorimétrie différentielle. Par exemple, en microscopie électronique à transmission, le marquage ne permettrait pas de déterminer avec certitude l'origine du contraste. La perte d'énergie des électrons ne permettrait pas non plus de détecter un greffage (trop peu de liaisons chimiques différentes) et encore moins la présence de liaisons hydrogène entre la chaîne de polymère et la plaquette.

Comment est-il possible alors d'évaluer expérimentalement et de comparer l'intensité de ces interactions? Une des deux voies explorées pour tester l'interaction entre les plaquettes et les chaînes de polymère est la comparaison du renforcement effectif d'une série de nanocomposites avec les paramètres morphologiques extraits par analyse d'images. L'autre voie consistera à analyser le module de conservation à l'état caoutchoutique à partir des essais d'Analyse Mécanique Dynamique (DMA).

### 5.3.1 Analyse du renforcement effectif

Dans l'étude sur les nanocomposites à matrice polyéthylène élaborés avec différents compatibilisants, nous avons constaté que le renforcement était identique pour les nanocomposites compatibilisés MA et ceux compatibilisés PEO alors que leurs morphologies étaient différentes (cf. Figures 5.21 et 5.24). De meilleures interactions entre les amas d'argile et le compatibilisant PEO ne seraient-elles pas à l'origine de ce renforcement ?

On définit le gain effectif du module élastique d'un composite,  $gain_{effectif}$ , par la relation suivante :

$$gain_{effectif} = \frac{E_{nanocomposite} - E_{matrice}}{E_{matrice}} \cdot \frac{1}{tauxd'argile(\%)} \quad (5.4)$$

avec  $E_{nanocomposite}$  et  $E_{matrice}$  modules élastiques moyens du nanocomposite et de la matrice vierge, selon les trois directions de sollicitation, obtenus par traction uniaxiale. On rappelle que dans nos conditions expérimentales, l'analyse microstructurale a montré que tous les films nanocomposites extrudés soufflés étaient texturés de la même façon. Par conséquent, la texture cristalline n'aura pas d'effet sur les paramètres observés dans cette étude.

Parmi les paramètres morphologiques obtenus avec la méthodologie d'analyse d'images, les facteurs de forme n'ont pas été validés par d'autres techniques expérimentales. En revanche, l'épaisseur moyenne des particules d'argile est correctement estimée. Dès lors, la figure 5.28 compare l'inverse de l'épaisseur moyenne<sup>11</sup> des particules d'argile au gain effectif du module élastique. Celui-ci a été obtenu pour les séries de nanocomposites compatibilisés AM et PEO, pour différents taux d'argile.

Ainsi, on peut constater sur la figure 5.28, que le gain effectif semble linéaire pour les deux séries analysées. De plus, pour une même efficacité de renforcement, les particules des nanocomposites compatibilisés PEO sont plus épaisses que celles des nanocomposites compatibilisés MA. Par exemple, pour un  $gain_{effectif} \sim 0,2$ , le rapport de l'épaisseur moyenne des particules de PEO sur celle de MA est de 5. Ce résultat va à l'encontre de l'effet nano décrit dans le Chapitre 1. En revanche, il peut s'expliquer par des interactions plus fortes entre la matrice et les particules d'argiles dans les nanocomposites à matrice polyéthylène compatibilisés PEO que dans ceux compatibilisés MA. Nous décrivons plus

<sup>11</sup>directement proportionnelle au facteur de forme si on fait l'hypothèse d'une distribution des longueurs moyennes des particules identiques pour tous les nanocomposites.

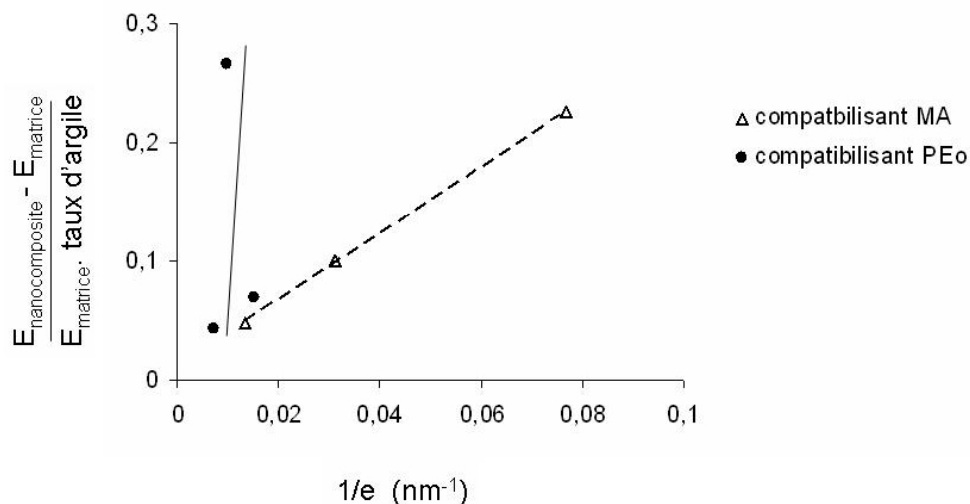


FIG. 5.28 – Comparaison du renforcement effectif des nanocomposites compatibles avec l'anhydride maléique et la cire de polyéthylène oxydée.

précisément l'effet des interactions particules d'argile - matrice sur les propriétés élastiques des nanocomposites dans la partie 5.3.3.

La comparaison du renforcement effectif est une méthode adaptée à la caractérisation des propriétés de l'interphase entre la matrice et les plaquettes d'argile. Par la suite, une deuxième façon de tester celles-ci sera l'utilisation de l'analyse mécanique dynamique.

### 5.3.2 Par analyse du module de conservation à l'état caoutchoutique par DMA

#### 5.3.2.1 Description des courbes DMA

Les essais d'analyse mécanique dynamique ont été réalisés sur des films extrudés soufflés. Les thermogrammes des nanocomposites à matrices polyamide et polyéthylène compatibles avec la cire de polyéthylène oxydée, sont présentés sur la figure 5.29.

La figure 5.29(a) représente le module de conservation  $G'$  de nanocomposites à matrice polyamide renforcés avec 0, 5, 10 et 15% de montmorillonite. Étant donné l'incertitude mesurée sur les épaisseurs des films ( $100\mu m \pm 5\mu m$ ), les courbes de  $G'$  des nanocomposites ont été légèrement recalées à basse température ( $T < T_g$ ) avec les valeurs données

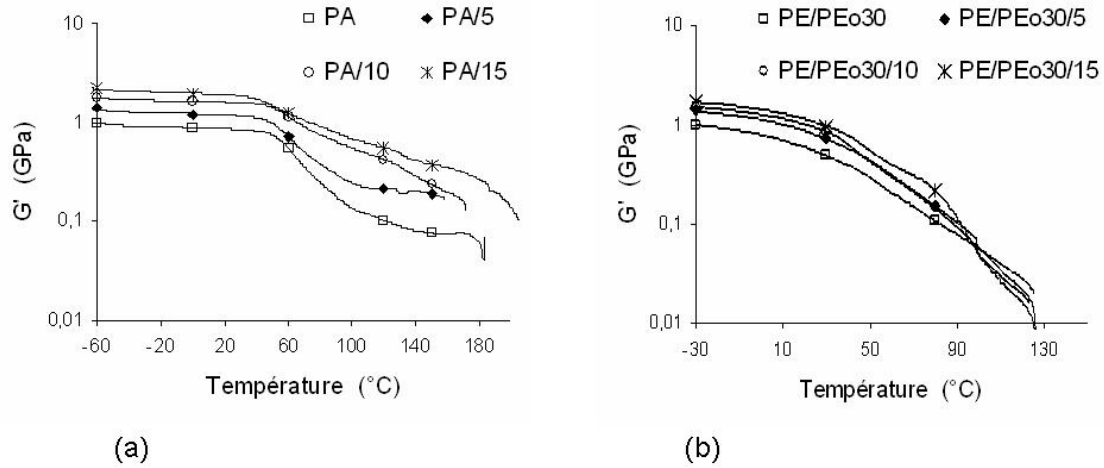


FIG. 5.29 – Thermogrammes de DMA de (a) nanocomposites à matrice polyamide et (b) nanocomposites à matrice polyéthylène compatibilisés avec de la cire de polyéthylène oxydée en fonction du taux d'argile. Les courbes de  $G'$  des nanocomposites ont été légèrement recalées à basse température avec les valeurs données par le modèle de Tandon et Weng [99].

par le modèle de Tandon et Weng [99] pour un facteur de forme de  $10^{12}$ . Le renforcement du module de conservation n'est pas constant en fonction de la température. Pour mettre en évidence ceci, nous avons tracé sur la figure 5.30(a) l'évolution du gain élastique pour différentes températures. On constate bien qu'il y a deux domaines de renforcement du module de conservation :

- au dessous de la température de transition vitreuse : le renforcement est notable. Il correspond au renforcement évalué pendant les essais de traction à température ambiante (cf. ligne pointillé Figure 5.30(a)).
- au dessus de la température de transition vitreuse : le renforcement est très amplifié.

La figure 5.29(b) représente l'évolution du module de conservation en fonction du taux d'argile dans une matrice polyéthylène compatibilisée PEO. Pour les mêmes raisons, les courbes de  $G'$  ont été légèrement recalées avec les valeurs données par le modèle de Tandon et Weng pour un facteur de forme de 6. À l'inverse du cas précédent, aucune amélioration *spectaculaire* du module de conservation est obtenue. Le renforcement élastique est constant sur toute la gamme de température explorée, comme on peut le voir sur la figure 5.30(b). Dans ce cas là, le renforcement est comparable à celui obtenu avec les expériences de traction et également au renforcement des nanocomposites à matrice polyamide en dessous de  $T_g$ .

<sup>12</sup>choisi proche du facteur de forme moyen trouvé par analyse d'images cf. Tableau 5.1

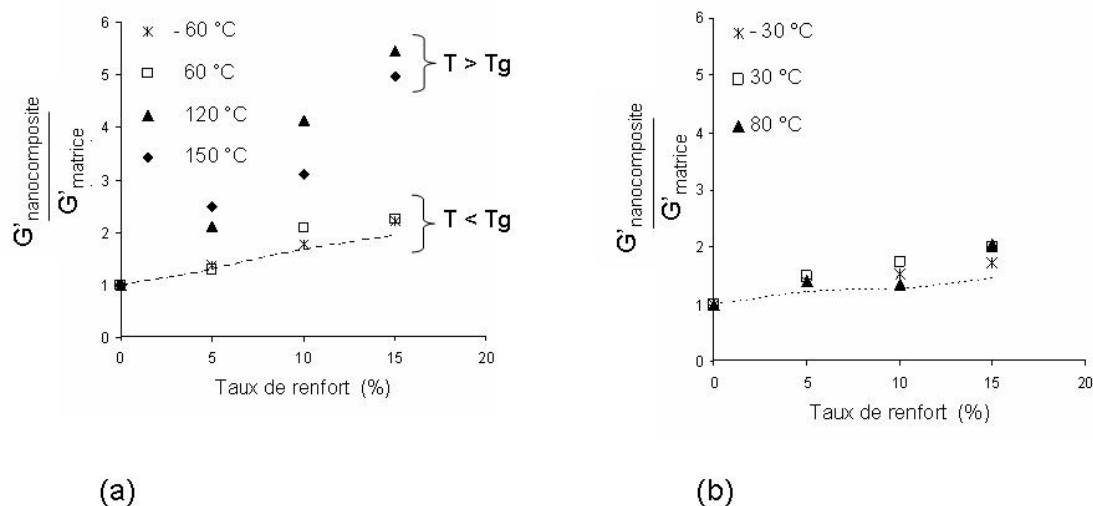


FIG. 5.30 – Évolution du gain élastique en fonction du taux d’argile et de la température (a) pour les nanocomposites à matrice polyamide (à -60, 60, 120 et 150 °C) et (b) pour les nanocomposites à matrice polyéthylène compatibilisés avec de la cire de polyéthylène oxydée (à -30, 30 et 80 °C). Les lignes en pointillé indiquent le gain élastique obtenu à partir des essais de traction, réalisés à température ambiante (cf. Parties 5.1 et 5.2.2).

### 5.3.2.2 Analyse des résultats

D’après ces résultats, il semble que l’analyse du module de conservation à l’état caoutchoutique par DMA soit une technique adaptée à la caractérisation de la nature du couplage entre le renfort et les cristallites. Pourquoi ?

En effet, pour des **températures en-dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ )**, on sait que la matrice peut être considérée comme homogène car il y a peu de différences de module entre la phase amorphe et la phase cristalline. Il a également été montré que le renforcement observé à l’état vitreux dépendait uniquement du taux de plaquettes introduit dans la matrice et que les modèles classiques comme une loi des mélanges ou le modèle de Tandon et Weng, décrivaient correctement le système [63, 101].

En revanche, pour des **températures au-dessus de la transition vitreuse ( $T_g$ )**, nous avons pu constater deux évolutions différentes du module de conservation des matériaux chargés :

- la première où le module de conservation des nanocomposites n’est pas modifié spectaculairement par rapport au module de la matrice vierge, comportement des nanocomposites à matrice polyéthylène (cf. Figure 5.30(b)). Cela correspond au cas

d'une **interphase molle**, faibles interactions entre les cristallites et les plaquettes d'argile.

- la seconde, où le module de conservation des nanocomposites reste significativement supérieur à celui de la matrice vierge. Cela correspond au comportement des nanocomposites à matrice polyamide qui est significatif d'un **couplage rigide**, interactions fortes entre les cristallites et les plaquettes (cf. Figure 5.30(a) à 120 et 150 ° C).

Dans ce second cas, les modèles classiques ne permettent plus de décrire correctement le système, même lorsque l'hétérogénéité de la matrice est prise en compte. En effet, au-dessus de  $T_g$ , la matrice ne doit plus être considérée comme homogène car le module de la phase cristalline ( $\sim GPa$ ) est largement supérieur à celui de la phase amorphe ( $\sim MPa$ ). Dès lors, une explication possible du renforcement au dessus de  $T_g$  est la présence d'un réseau formé par les plaquettes de montmorillonite et les lamelles cristallines [3, 4, 112, 113]. D'autant plus que selon nos observations microstructurales sur les films extrudés soufflés, l'orientation des lamelles cristallines et des particules d'argile et les distances entre charges, inférieures à la longueur des lamelles cristallines, sont très bien adaptées à la formation d'un réseau percolant entre les plaquettes d'argile et les cristallites polymère (cf. Figure 5.31).

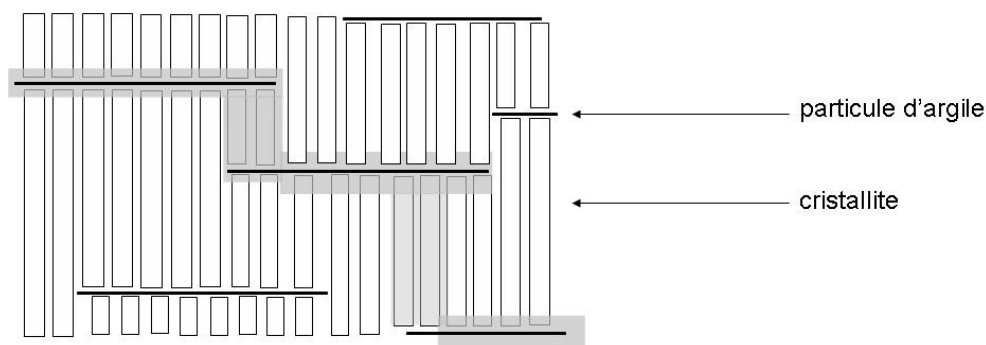


FIG. 5.31 – Représentation schématique de la microstructure des nanocomposites extrudés soufflés et d'un possible réseau percolant cristallites - plaquettes d'argile.

Ainsi, nous avons pu constater que l'analyse du module de conservation à l'état caoutchoutique était une technique adaptée à l'interprétation de la nature des interactions entre le renfort et la matrice. Nous avons également montré qu'il était possible de distinguer différents niveaux d'interactions de type faible entre le renfort et les cristallites dans les nanocomposites à matrice polyéthylène et ce, grâce à la comparaison du renforcement

effectif. En l'occurrence, nous sommes capables de classer les différentes intensités de couplage entre le renfort et la matrice : dans les systèmes polyéthylène compatibilisés MA les interactions sont plus faibles que dans les systèmes polyéthylène compatibilisés PEO, elles mêmes plus faibles que celle dans les nanocomposites à matrice polyamide. Nous qualifierons alors ces interactions entre le renfort et la matrice de molles (MA), standards (PEO) et fortes (PA). Par la suite, il serait intéressant d'évaluer plus précisément les effets de fortes et de faibles interactions sur les propriétés mécaniques.

### 5.3.3 Conclusion sur l'influence des interactions plaquettes - matrice

#### 5.3.3.1 Analogie avec les modèles de Reuss et Voigt

Pour illustrer l'influence d'un éventuel réseau percolant, soit la nature du couplage cristallites - plaquettes sur les propriétés élastiques du nanocomposite, une analogie très simple peut être faite avec les modèles de Reuss et Voigt. Ces modèles, les plus simples possibles, servent à modéliser le module élastique d'un composite à deux constituants : matrice et renfort (c.f. Figure 5.32). Ils constituent les bornes du module élastique de tout composite, indépendamment de toute considération morphologique.

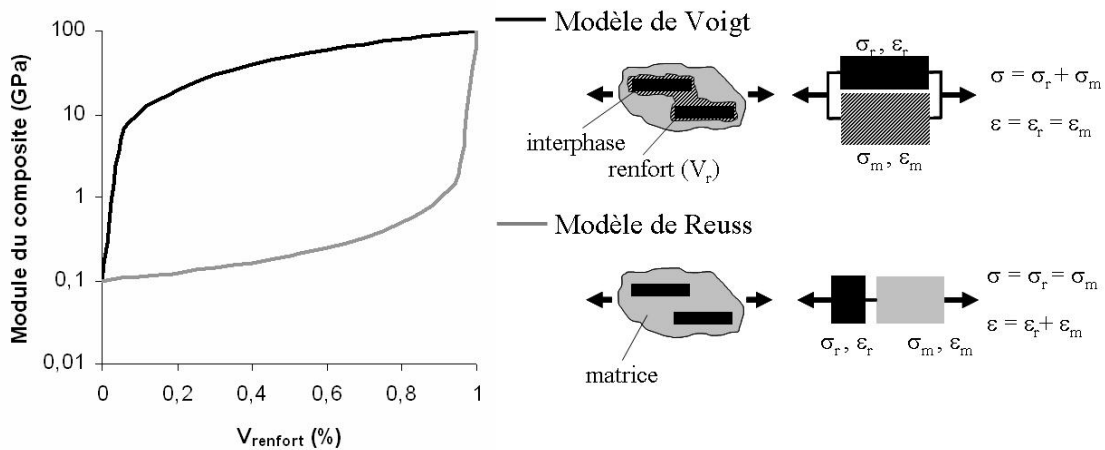


FIG. 5.32 – Illustration de l'impact de la nature de l'interphase sur les propriétés élastiques du nanocomposite par une association parallèle ou série des 2 phases. Évolution du module du composite en fonction du pourcentage volumique de renfort ( $E_m = 0,1$  GPa ;  $E_r = 100$  GPa).

Dans le cas du modèle de Reuss, on considère que le couplage mécanique entre le



renfort et la matrice est purement en série. Le module résultant du composite (loi inverse des mélanges) est fortement dépendant du module de la matrice, il ne deviendra en effet sensible aux propriétés du renfort uniquement qu'aux fortes proportions volumiques (c.f. Figure 5.32). Cela peut correspondre à l'interprétation d'une interphase molle entre le renfort et la matrice.

Dans le cas contraire, une interphase rigide peut être comparée à un couplage mécanique entre phases purement parallèle, décrit par le modèle de Voigt. Par exemple, Chabert [4] explique le renforcement de nanocomposites par la formation d'un réseau rigide 3D entre le renfort et l'interphase qui influe de façon significative sur les propriétés macroscopiques du nanocomposite. Ainsi, dans le cas d'une forte synergie entre les nano-renforts et la matrice, le module élastique du composite augmente très rapidement pour seulement quelques pourcents volumiques (c.f. Figure 5.32).

L'influence de la nature du couplage sur le module élastique du nanocomposite, est explicite par analogie avec les modèles de Reuss et Voigt. Néanmoins, cette approche ne prend pas en compte la géométrie globale du système et de plus, les liaisons entre le renfort et la matrice sont loin d'être idéales. Une approche par éléments finis ne permettrait-elle pas d'intégrer la microstructure du nanocomposite et d'analyser plus précisément l'impact du couplage plaquettes d'argile - cristallites sur les propriétés élastiques ?

### 5.3.3.2 Approche par éléments finis

La démarche adoptée dans cette dernière partie n'a aucun caractère prédictif sur le module élastique des nanocomposites. En revanche, elle a pour but d'utiliser l'outil éléments finis pour comprendre l'importance des interactions renfort - cristallites. De fait, la morphologie du nanocomposite n'est pas optimisée.

Un volume élémentaire représentatif à trois phases, plaquettes, matrice et interphase, a été construit et modélisé en contraintes planes. Par souci de simplicité du modèle et des calculs sous Abaqus, les hypothèses suivantes ont été faites :

- la matrice est considérée comme homogène orthotrope avec un module moyen égal à celui de la matrice non chargée,
- les particules d'argile sont considérées comme isotropes, elles ont toutes la même géométrie (Longueur = 500nm, épaisseur = 100nm),
- les distances interparticules  $\langle \varepsilon_{//} \rangle$  et  $\langle \varepsilon_{\perp} \rangle$  sont égales à 350 nm,

- l'interphase, considérée comme isotrope, forme une couche homogène d'épaisseur constante de 1 nm autour des particules d'argile.

La géométrie et les propriétés élastiques des trois phases sont décrites dans le tableau 5.10. Cinq modules d'interphase ont été choisis. Les modules extrêmes correspondent respectivement au module d'une cristallite et à celui de la phase amorphe, caoutchoutique à température ambiante. Ils nous permettront de rendre compte d'une liaison plus ou moins rigide entre la matrice et les plaquettes. Le taux de renfort est constant, égal à 21%.

Tableau 5.10 – Propriétés des phases.

phase	épaisseur (nm)	Longueur (nm)	module d'Young (GPa)	coefficient de poisson
plaquettes d'argile	100	500	178	$\nu = 0,2$
interphase forte	1	500	7	$\nu = 0,35$
interphase standard	1	500	0,310	$\nu = 0,35$
interphase intermédiaire 1	1	500	0,01	$\nu = 0,35$
interphase intermédiaire 2	1	500	0,002	$\nu = 0,35$
interphase molle	1	500	0,001	$\nu = 0,35$
matrice	-	-	$E_1=0,322$	$\nu_{12} = 0,35$
	-	-	$E_2=4,930$	$\nu_{21} = 0,023$

La figure 5.33 décrit le volume élémentaire représentatif et la direction de sollicitation pendant l'essai, 1.

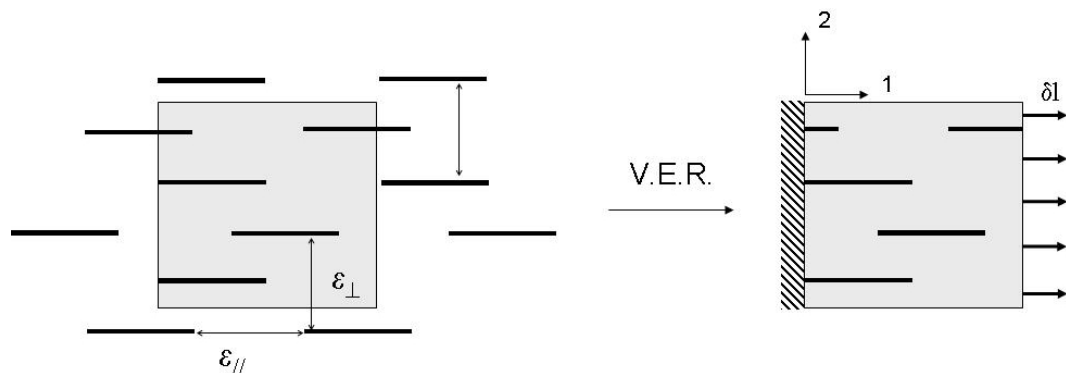


FIG. 5.33 – Représentation du Volume Élémentaire Représentatif et de la direction de sollicitation imposée, 1.

La figure 5.34 décrit le champ de déplacement  $U_1$ , lorsque l'on sollicite le volume

élémentaire dans la direction 1 pour les interphases molle, intermédiaire 1 et 2 et forte. Au cours de l'essai, la déformation est inférieure à 1%.

Si l'on considère un matériau homogène sans renfort, les lignes d'iso-valeur de déplacement  $U_1$ , devraient être des droites perpendiculaires à la direction de sollicitation. Néanmoins, lorsque l'on introduit des particules d'argile et que l'interphase est molle ( $E = 1\text{MPa}$ ), on constate que les lignes de déplacement sont légèrement perturbées, mais sans contourner totalement les plaquettes (cf. Figure 5.34(a)). Il semblerait que l'interphase accommode le déplacement au voisinage des plaquettes.

Lorsque l'on met une interphase avec un module élastique de  $2\text{MPa}$ , (cf. Figure 5.34(b)), on constate les lignes d'iso-valeur de déplacement sont plus sensibles à la présence d'argile.

Puis, pour des interactions encore plus fortes, (cf. Figure 5.34(c) et (d)), on s'aperçoit que le champ de déplacement de la matrice est contrôlé par l'interphase et dans ce cas, les lignes d'iso déplacement contournent les plaquettes (cf. Figure 5.34(b)).

Il est également possible de calculer le module équivalent à partir du déplacement et des forces nécessaires à sa réalisation. Les résultats obtenus pour les différentes interphases sont récapitulés dans le tableau 5.11. On constate que le module élastique équivalent augmente très rapidement avec les propriétés de l'interphase. Entre autres, dans le cas de l'interphase intermédiaire 1 ( $E=10\text{MPa}$ ), le module équivalent atteint déjà  $1050\text{MPa}$ , soit 20% plus rigide que l'interphase molle. Ensuite, le module élastique se stabilise très vite autour de  $1200\text{MPa}$ . Cela montre que les plaquettes de montmorillonite jouent un rôle rigidifiant dès lors que la liaison cristallite - plaquette existe. Aussi, d'après notre analyse qualitative par éléments finis, le renforcement maximum entre la matrice et la charge intervient pour des propriétés élastiques de l'interphase moyennes comprises entre  $10\text{MPa}$  et  $310\text{MPa}$ .

Tableau 5.11 – Module élastique équivalent en fonction de la nature de l'interphase.

interphase	forte (7000MPa)	standard (310MPa)	intermédiaire 1 (10MPa)	intermédiaire 2 (2MPa)	molle (1MPa)
module élastique équivalent (MPa)	1200	1190	1050	900	850

L'approche par éléments finis proposée a permis de mettre en avant, de façon qua-

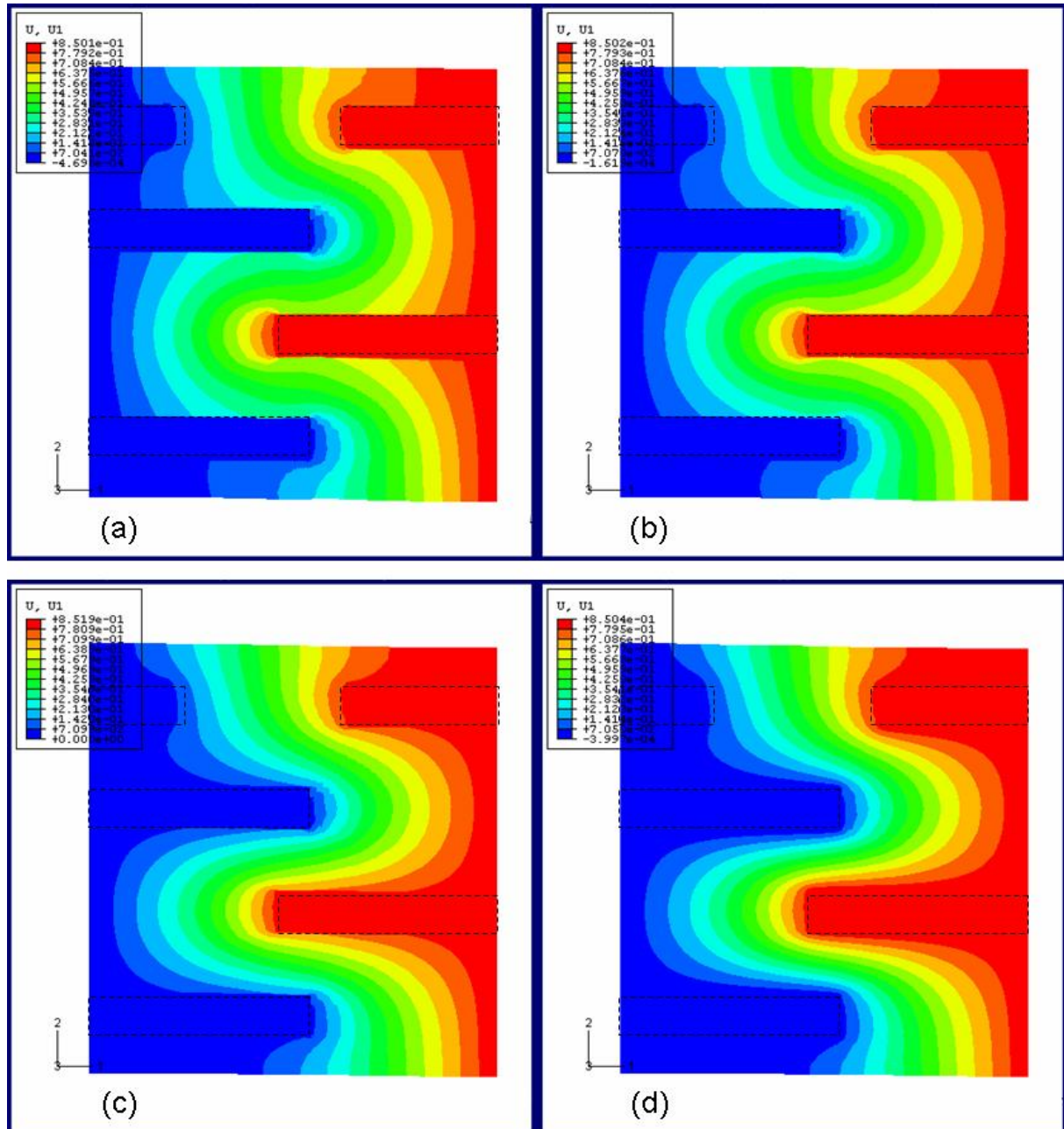


FIG. 5.34 – Représentation du déplacement dans la direction de sollicitation (a) cas d’une interphase molle, (b) interphase intermédiaire 2, (c) interphase intermédiaire 1 et (d) interphase forte. Les plaquettes d’argiles ont été matérialisées sur la figure par des rectangles en pointillés.

litative, l'influence de la nature du couplage renfort-matrice dans les nanocomposites à renfort lamellaires. Ainsi, d'après ces éléments, les interactions plaquettes de montmorillonite - cristallites vont jouer un rôle important lors de la sollicitation mécanique du nanocomposite.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, quatre études différentes ont permis de mettre en avant les effets du taux de renfort, de la texture cristalline et des interactions plaquettes - matrice, sur les propriétés mécaniques de nanocomposites à matrices polyamide et polyéthylène.

Tout d'abord, dans une première étude sur les nanocomposites à matrice polyamide, nous avons pu remarquer que lorsque l'on augmentait le taux d'argile dans la matrice, on ne modifiait finalement que très peu la dispersion des nanocomposites. De plus, il s'est avéré que les textures cristallines des films extrudés soufflés étaient plus marquées aux fortes proportions d'argile. Enfin, nous avons pu constater que l'évolution des propriétés élastiques était linéaire en fonction du taux de renfort, du fait de la température à laquelle les films ont été sollicités ( $T < T_g$ ).

Dans une seconde étude, nous avons mis en avant l'influence de la mise en forme sur la texture et les propriétés de films de polyéthylène. Ainsi, dans les films mis en forme par pressage, les lamelles cristallines ne présentent pas d'orientation spécifique et les propriétés de ces films sont orthotropes. En revanche, les films extrudés soufflés sont très texturés. En outre, nous avons pu constater que les chaînes macromoléculaires étaient orientées selon la direction d'extrusion et dans la direction transverse d'extrusion. L'ajout de compatibilisant augmente le temps de relaxation, ce qui ne laisse plus la possibilité aux chaînes de se relaxer dans le temps accordé par le procédé de mise en forme. Celles-ci sont alors figées, orientées essentiellement selon la direction d'extrusion. L'ajout d'argile, dans ces proportions, ne modifie pas le temps de relaxation. Cependant, la texture des films nanocomposites est encore plus marquée, certainement car les plaquettes d'argiles sont couchées dans le plan du film. Enfin, l'analyse des propriétés mécaniques de ces films a montré que la texture cristalline joue également un rôle important dans les propriétés des films nanocomposites. Entre autres, le module d'Young et la déformation à rupture sont sensibles à l'orientation de l'axe des chaînes macromoléculaires dans les films.

Ensuite, nous avons réalisé une étude sur l'influence du taux de renfort sur les propriétés des nanocomposites à matrice polyéthylène. Nous avons pu constater, de la même façon que pour les nanocomposites à matrice polyamides, que la dispersion et la morphologie évoluaient très peu avec le taux de renfort. En revanche, nous avons montré que celles-ci étaient conditionnées par la nature du compatibilisant MA ou PEO. Ainsi, dans les mêmes conditions d'élaboration des granulés maîtres, les nanocomposites à base

d'anhydride maléique sont bien exfoliés alors que ceux à base de cire de polyéthylène oxydé sont composés d'amas intercalés de taille micronique. L'analyse du renforcement de ces nanocomposites a montré que celui-ci était fortement dépendant de l'orientation des lamelles cristallines. Entre autres, les films nanocomposites sont très texturés et leurs propriétés anisotropes.

Enfin, étonnamment, l'étude précédente a montré des mêmes niveaux de renforcement élastique alors que les morphologies de ces nanocomposites étaient complètement différentes. Cela nous a permis de mettre en avant l'impact de la nature des interactions entre le renfort et la matrice sur les propriétés élastiques des nanocomposites. Deux méthodes de caractérisation des propriétés de l'interphase ont été proposées, l'analyse du renforcement effectif et l'analyse du module de conservation à l'état caoutchoutique par analyse mécanique dynamique. Enfin, une approche qualitative par éléments finis a permis de confirmer le rôle prépondérant des interactions dans le renforcement des nanocomposites lamellaires.





## Chapitre 6

# Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail était d'établir la genèse des microstructures dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires nanométriques et d'appréhender les conséquences sur leurs propriétés mécaniques. L'étude a porté sur des films extrudés soufflés à matrices polyéthylène ou polyamide, chargés ou non avec de la montmorillonite.

L'insertion dans une matrice de polyamide-6 de montmorillonite permet des améliorations des propriétés barrière, mais aussi des propriétés thermomécaniques, essentiellement au dessus de  $T_g$ , et ce, pour des taux de charge très faibles (<5%). En revanche, dans une matrice polyoléfine (PE, PP), l'ajout d'argile ne conduit pas aux mêmes améliorations des propriétés.

Afin de comprendre pourquoi l'ajout de nano-renfort n'induit pas toujours dans les matrices semi-cristallines les effets potentiellement escomptés, notre démarche s'est articulée autour de deux constatations :

- la première concerne la caractérisation de la morphologie des nanocomposites à renforts lamellaires : les techniques de Microscopie Electronique à Transmission et Diffraction des Rayons X, utilisées telles qu'elles le sont dans la littérature, ne sont pas adaptées à la caractérisation de ces systèmes.
- la seconde concerne l'analyse des propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires : celle-ci ne prend pas en compte l'état réel de dispersion, la texture cristalline, l'orientation des particules d'argile ainsi que les interactions renfort-matrice.

Pour remédier à cela, nous avons proposé dans une première partie une méthodologie multi-échelles par analyse d'images, issues de microscopies électronique et optique, pour quantifier l'état de dispersion des feuillettes d'argile dans la matrice. Des expériences complémentaires par SAXS, ESEM et par analyse rhéologique, ont montré que la morphologie par analyse d'images était représentative de la morphologie du nanocomposite dans son ensemble. En conséquence, la méthodologie développée par analyses d'images permet réellement de comparer la morphologie des nanocomposites à renforts lamellaires et de répondre au premier objectif que nous nous étions fixés.

Grâce à celle-ci, nous avons montré qu'il était possible d'évaluer des paramètres morphologiques et de dispersion qui peuvent mettre en évidence entre autres, l'effet de la mise en œuvre, du taux de charge et de la nature du compatibilisant sur la dispersion et l'exfoliation des particules d'argile. Par exemple, parmi les paramètres de mise en œuvre,

le cisaillement et le temps de séjour dans le fondu définissent la proportion d'amas non miscibles dans la matrice. Ils modifient également le mécanisme de délamination des particules d'argile. De même, la nature et les paramètres moléculaires de la matrice et du compatibilisant influencent la morphologie des nanocomposites. En l'occurrence, dans les nanocomposites à matrice polyéthylène compatibilisés avec de l'anhydride maléique, l'exfoliation est contrôlée par la masse molaire du compatibilisant. Ainsi, pour de grandes masses molaires nous avons pu constater un effet combiné du cisaillement et de la diffusion des chaînes macromoléculaires sur l'exfoliation, alors que pour les faibles masses molaires de compatibilisant, l'argile est uniquement intercalée.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'importance relative de la mise en forme et du taux de renfort, sur la genèse des microstructures de films nanocomposites ainsi que sur les propriétés mécaniques a été établie.

Tout d'abord, nous avons pu constater que la microstructure des films nanocomposites était modifiée par la mise en forme. Ainsi, les matériaux réalisés sous presse présentent une orientation aléatoire des lamelles cristallines dans le film, alors que dans les matériaux réalisés par extrusion soufflage celles-ci sont perpendiculaires au plan du film. En effet, avec cette mise en forme, les paramètres moléculaires de la matrice et du compatibilisant, ainsi que la présence d'argile, modifient les temps de relaxation du mélange à l'état fondu et par conséquent, influencent l'orientation des lamelles cristallines dans la matrice. Ainsi, pour les nanocomposites à matrice polyéthylène, le compatibilisant joue un rôle plus important que les particules d'argile, dans la genèse de la texture cristalline. En revanche, dans les nanocomposites à matrice polyamide, ce sont les particules d'argile qui jouent ce rôle, et plus particulièrement leur proportion. L'orientation des plaquettes d'argile, elle, est indépendante de la mise en forme. Celles-ci sont toujours couchées dans le plan du film. Enfin, dans la littérature, la texture cristalline n'est jamais prise en compte pour expliquer les propriétés macroscopiques des nanocomposites à matrice semi-cristalline. Or, les résultats de cette étude montrent combien il est important de bien analyser les textures cristallines avant de vouloir identifier les mécanismes de renforcement. En effet, nous avons pu constater que les propriétés de tous les films **chargés et non chargés** que nous avons analysés, étaient fortement dépendantes de la direction de sollicitation. En outre, lorsque l'on déforme les films selon la direction perpendiculaire aux lamelles cristallines<sup>1</sup>, le module élastique est moins élevé que lorsqu'on les déforme selon la direction

---

<sup>1</sup>direction parallèle à l'axe des chaînes

parallèle. En revanche, la déformation à rupture est plus grande lorsque la direction de sollicitation est perpendiculaire aux lamelles cristallines<sup>2</sup>. En effet, celles-ci ont toujours la possibilité de s'étirer et de se mettre sous la forme de fibrilles.

Ensuite, lorsque le taux de renfort augmente, nous avons pu constater dans tous les systèmes étudiés que la morphologie et la dispersion des nanocomposites évoluaient très peu. En revanche, les textures cristallines, elles, sont plus prononcées et ont un impact non négligeable sur les propriétés à rupture des films. L'analyse des propriétés mécaniques à l'état vitreux des nanocomposites à matrice polyamide a montré que l'évolution du renforcement élastique était linéaire avec le taux de renfort. À l'état caoutchoutique, pour ces mêmes nanocomposites, le gain élastique est exacerbé. En contrepartie, pour les nanocomposites à matrice polyéthylène, le renforcement n'est plus aussi conséquent au-dessus de  $T_g$ , du fait d'une morphologie moins bien exfoliée.

Enfin, d'après notre étude, la morphologie n'est plus le paramètre premier du renforcement mécanique des nanocomposites. Nous avons pu constater que pour les nanocomposites à matrice polyéthylène, la morphologie la mieux exfoliée n'est pas celle qui améliore le plus les propriétés. Dès lors, nous avons cherché à caractériser la nature du couplage entre les cristallites polymère et les renforts plaquettaires et deux méthodologies ont été proposées. Dans le cas d'une forte synergie entre les plaquettes d'argile et les cristallites de polymère, la formation d'un réseau 3D peut expliquer le renforcement des nanocomposites. Entre autres, une approche par éléments finis a permis de mettre en avant dans le domaine élastique des différences de module et de déformation locale au voisinage du renfort. Celle-ci permet, également, d'interpréter et de conclure sur le renforcement des nanocomposites à matrice polyéthylène compatibilisés avec de la cire de polyéthylène oxydée ou avec de l'anhydride maléique. Ainsi, en terme de renforcement de nanocomposites à renforts lamellaires dans une matrice semi-cristalline, La Fontaine aurait pu écrire :

*"rien ne sert d'exfolier, il faut créer des interactions fortes"*.

Parmi les perspectives à ce travail, maintenant que nous sommes convaincus de l'effet du couplage mécanique entre les plaquettes et la matrice, il serait important de déterminer la microstructure idéale du nanocomposite en terme d'exfoliation. À ce titre, la modélisation par éléments finis permettrait d'appréhender, de façon qualitative, les effets de la morphologie et de la dispersion sur le renforcement de nanocomposites semi-cristallins.

---

<sup>2</sup>dans la majeure partie des cas selon la direction Md

---

De plus, elle nous permettrait de définir le taux de renfort optimal, à partir duquel le renforcement ne serait plus linéaire. Par exemple, nous pouvons imaginer faire varier dans certains systèmes modèles les distances interparticules tout en gardant la même morphologie. Il sera alors intéressant d'analyser le renforcement élastique en fonction du taux d'argile. En particulier, lorsque les particules seront suffisamment proches les unes des autres pour pouvoir ponter les lamelles cristallines entre elles. Enfin, la réalisation ainsi que la validation de cette *microstructure idéale* seraient les dernières étapes du développement de nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires.

La généralisation des résultats de cette étude sur les nanocomposites à renforts lamellaires dans une matrice semi-cristalline, permet de souligner plusieurs remarques concernant les autres nanocomposites à renforts lamellaires et à matrices différentes :

- pour les nanocomposites à matrice amorphe vitreuse, peu d'effets sont à attendre des interactions renforts - matrice. En revanche, ils peuvent présenter un bon compromis module élastique - déformation à rupture.
- pour les nanocomposites à matrice semi-cristalline à phase amorphe vitreuse, les mêmes remarques peuvent être notées. Toutefois, lorsque la phase amorphe devient caoutchoutique, les propriétés élastiques sont exacerbées par le biais de fortes interactions entre l'argile et les cristallites. C'est dans cette configuration que l'intérêt des charges lamellaires d'épaisseur nanométrique prend tout son sens.
- pour les nanocomposites à matrice élastomère, de la même façon que pour les nanocomposites à matrice semi-cristalline à phase amorphe caoutchoutique, l'argile peut présenter un intérêt particulier, du fait du couplage charge - matrice du à la grande surface spécifique des charges (intérêt d'avoir un système bien exfolié).



# Bibliographie

- [1] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., and Fukushima Y. Mechanical properties of nylon 6 - clay hybrid. *J. Mater. Res.*, vol. 8 :p. 1185–1189, 1993.
- [2] Alexandre M. and Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites :preparation, properties and uses of a news class of materials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 28 n°1-2 :p. 1–63, 2000.
- [3] Reynaud E. *Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques*. PhD thesis, Villeurbanne : Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000, 180 p.
- [4] Chabert E. *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002, 203 p.
- [5] Burgentzle D. *Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, 310 p.
- [6] Ibanes C. *Relations structure-sropriétés mécaniques de fibres de polyamide 6 renforcées de nanoparticules organiques ou minérales*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [7] Ray S.S. and Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, vol. 28, n°11 :p. 1539–1641, 2003.
- [8] Ramier J. *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge - polymère, influence de la morphologie*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 269 p.

- [9] Boucard S. *Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 303 p.
- [10] Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI - Développement et Conseil. *DIGITIP, SIMAP*. Paris : DIGITIP, Mai 2004, 112 p.
- [11] Académie des sciences, Académie des technologies. Nanoscience. Nanotechnologies. Paris : Ed. Tec & Doc. Avril 2004, 480 p. (Rapport sur la science et la technologie, Rst n°18).
- [12] Milan M.L. *Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [13] Picard E. *Étude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires - en vue de l'optimisation des propriétés barrière*. PhD thesis, Lyon1 : Université Claude Bernard, 2006.
- [14] Fornes T.D. and Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, vol. 44 :p. 4993–5013, 2003.
- [15] Wypuch G. *Handbook of fillers*. 2nd ed. Toronto, Ont. Canada, ChemTec Publishing edition, 1999, 890 p.
- [16] Marcadon V. *Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers*. PhD thesis, Palaiseau : École polytechnique, 2005, 156 p.
- [17] Borros S., Vidal E., and Agullo N. Time of flight sims as usefull technique for the study of the influence of carbon black in natural rubber vulcanization. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 53 :p. 711–715, 2000.
- [18] Mathias L.J., Davis R.D., and Jarrett W.L. Observation of  $\alpha$  and  $\gamma$  crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid state  $^{15}\text{n}$  nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*, vol. 32 :p. 7958–7960, 1999.
- [19] Sun Y.P., Fu K., and Huang W. Functionalized carbon nanotubes : properties and applications. *Accounts chem. res.*, vol. 35 :p. 1096–1104, 2002.



- [20] Wong W.K., Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled epoxy polymer. *Macromol. Symp.*, vol. 194 :p. 175–184, 2003.
- [21] Perez-Liminana M.A., Torro-Palau A., and Orgiles-Barcelo A.C. Modification of the rheological properties of polyurethanes by adding fumed silica : Influence of the preparation procedure. *Macromol. Symp.*, vol. 194 :p. 161–167, 2003.
- [22] Dutta N.K., Haidar B., and Vidal A. High-resolution solid state nmr investigation of the filler-rubber interaction : Part iii. investigation on the structure and the formation mechanism of carbon black filled styrene-butadiene rubber. *Rubber Chem. and Technol.*, 74 :p. 260–280, 2001.
- [23] Wilkinson A.N., Man Z., Stanford J.L., Matikainen P., Clemens M.L., Lees G.C., and Liauw C.M. Structure and dynamic mechanical properties of melt intercalated polyamide 6-montmorillonite nanocomposites. *Macromolecular materials and engineering*, vol. 191, n°8 :p. 197–209, 2006.
- [24] Liu L., Zongneng Q.I., and Xiaoguang Z. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, n°7 :p. 1113–1139, 1999.
- [25] Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., and Scotta P. Condensed matter : Structural, mechanical and thermal properties - gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Europhysics Letters*, vol. 64, n°1 :p. 50, 2003.
- [26] Marcadon V., Brown D., Hervé E., and Zaoui A. Confrontation entre simulations de dynamique moléculaire et approche micromécanique pour la prise en compte d'effets de taille dans les nanocomposites. *Journées NANO, 8 février 2005 - LMS, Ecole Polytechnique, Palaiseau, 21p.* (<http://www.idfmeca.cnrs-bellevue.fr/Resume/Marcadon.pdf>).
- [27] Albérola N.D., Benzarti K., Bas C., and Bomal Y. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polymer Composites*, vol. 22 :p. 312–325, 2001.
- [28] Van Damme H. and Burr A. Fillers design and best use : Recent trends and basic questions. *Macromol. Symp.*, vol. 194 :p. 1–12, 2003.

- [29] Favier V., Chanzy H., and Cavaille J.Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, vol. 28, n°18 :p. 6365 –6367, 1995.
- [30] Gopakumar T.G., Kontopoulou J.A., and Parent J.S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, vol. 43, n°20 :p. 5483–5491, 2002.
- [31] Mathieu-Sicaud A., Mering J., and Perrin-Bonnet I. étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, vol. 74 :p. 439–455, 1951.
- [32] Van Olphen H. *An introduction to clay colloid chemistry : for clay technologists, geologists, and soil scientist*. 2nd ed. new york : Willey edition, 1977, 318 p.
- [33] Clark S.P. *Handbook of physical constants*. Rev. ed. : New york : Geological society of america edition, 1966, 587 p.
- [34] Zhang J. and Wilkie C.A. Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80 :p. 163–169, 2003.
- [35] Varlot K., Reynaud E., Kloppfer M.H., Vigier G., and Varlet J. Clay-reinforced polyamide : Preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 39 :p. 1360–1370, 2001.
- [36] Fontanille M. and Gnanou Y. *Structure moléculaire et morphologie des polymères*. Technique de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, 1994, Dossier A 3 042, 29 p.
- [37] Guichon O., Séguéla R., David L., and Vigier G. Influence of the molecular architecture of low-density polyethylene on the texture and mechanical properties of blown films. *Journal of Polymer Science : Part B Polymer Physics*, vol. 41 :p. 327–340, 2003.
- [38] Godschall D.L. *Investigation of structure-property relationships in semicrystalline thermoplastic polymers : blown polyethylene films and polyacrylonitrile copolymers*. PhD thesis, Blacksburg, VA, USA : Virginia Polytechnic Institute, 2002, 308 p.
- [39] Wunderlich B. *Crystal melting*. New York : Academic Press, 1980, 363 p. (Macromolecular Physics, vol.3).

- [40] Baer E., Hiltner, and Keith H.D. Hierarchical structure in polymeric materials. *Science*, vol. 235 :p. 1015–1022, 1987.
- [41] Cazenave J. *Sur le compromis rigidité/durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002, 134 p.
- [42] Hubert L. *Propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001, 141 p.
- [43] Schultz J.M. Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymer. *Polymer engineering and science*, vol. 24 :p. 770–785, 1984.
- [44] Keller A. and Machin M.J. Oriented crystallization in polymers. *Journal of macromolecular science*, vol. B1, n°1 :p. 41–91, 1967.
- [45] Godshall D., Wilkes G., Krishnaswamy R.K., and Sukhadi A.M. Processing-structure-property investigation of blown hdpe films containing both machine and transverse direction oriented lamellar stacks. *Polymer*, vol. 44 :p. 5397–5406, 2003.
- [46] A. Bafna A., Beaucage G. and Mirabella F., and Mehtab S. 3D Hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films. *Polymer*, vol. 44 :p. 1103–1115, 2003.
- [47] Murthy N.S. and Grubb D.T. Deformation of lamellar structures : Simultaneous small- and wide-angle x-ray scattering studies of polyamide-6. *Journal of Polymer Science : Part B Polymer Physics*, vol. 40 :p. 691–705, 2002.
- [48] Smith P., Boudet A., and Chanzy H. The structure of ultradrawn high molecular weight polyethylene revealed by electron microscopy at 100 and 1 500 kv. *J. Mater. Sc. Lett.*, vol. 4 :p. 13–18, 1985.
- [49] Holliday L. *The Stiffness of Polymers in Relation to Their Structure*. In Ward I. M. *Structure and properties of oriented polymers*. New York : Wiley, 1975, p. 242-263.
- [50] Dasgupta S., Hammon W.B., and goddard W.A. Crystal structures and properties of nylon polymers from theory. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118 :p. 12291–12301, 1996.

- [51] Krigas T, Carella J.M., Struglinski M., Crist B., Graessley W.M., and Schilling F.C. Model copolymers of ethylene with butene-1 made by hydrogenation of polybutadiene : Chemical composition and selected physical properties. *Journal of Polymer Science : polymer physics edition*, vol. 23 :p. 509, 1984.
- [52] Doyle M.J. On the effect of cristallinity on eslastic properties of semi-crystalline polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, vol. 40 :p. 330–335, 2000.
- [53] Crist B., Fisher C.J., and Howard P.R. Mechanical properties of model polyethylenes : Tensile elastic modulus and yield stress. *Macromolecules*, vol. 22 :p. 1709, 1989.
- [54] Le Pluart L. *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002, 252 p.
- [55] Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter D.L., Keskkula H., and Paul D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, vol. 43 :p. 5915–5933, 2002.
- [56] Hotta S. and Paul D.R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, vol. 45 :p. 7639–7654, 2004.
- [57] Barber G.D., Storey R.F., and Moore R.B. Formation of cation-exchanged clay nanocomposites. *ACS Polym. Mater. : Sci. and Eng.*, vol. 82 :p. 768, 2000.
- [58] Messersmith P.B. and Giannelis E.P. Synthesis and barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, vol. 33 :p. 1047–1057, 1995.
- [59] Manna A.K., Tripathy D.K., and De P.P. Bonding between epoxidized natural rubber and clay in presence of silane coupling agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 72 :p. 1895–1903, 1999.
- [60] Ogawa M., Okutomo S., and Kuroda K. Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modification with organochlorosilanes. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120 :p. 7361–7362, 1998.

- [61] Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Chow J.W, and Paul D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay based nanocomposites. *Polymer*, vol. 42 :p. 9513–9522, 2001.
- [62] Degrange J.M., Masenelli-Varlot K., Vigier G., Mathieu O., and Varlet J. Evolution of the exfoliation of lamellar materials during polymerisation of polyamide-6. *proceedings of the 11<sup>th</sup> european conference on composite materials, Rhodes, Greece, 2004*.
- [63] Masenelli-Varlot K., Reynaud E., Vigier G., and Varlet J. Mechanical properties of clay-reinforced polyamide. *Journal of Applied Polymer Science : part B : polymer physics*, vol. 40 :p. 272–283, 2001.
- [64] Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., and Usuki A. and Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, vol. 30, n°20 :p. 6333, 1997.
- [65] Lebaron P., Wang Z., and Pinnavaia T. Polymer layered silicate nanocomposite : an overview. *Applied Clay Science*, vol. 15 :p. 11–29, 1999.
- [66] Koo C.M., Kim S.O., and Chung I.J. Study on morphology evolution, orientational behavior, and anisotropic phase formation of highly filled polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, vol. 36 :p. 2748–2757, 2003.
- [67] Wagener R. and Reisinger T.J.G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*, vol. 44 :p. 7513–7518, 2003.
- [68] Morgan A.B. and Gilman J.W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction : A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87 :p. 1329–1338, 2003.
- [69] Bourbigot S., VanderHart D.L., Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Morgan A.B., and Wilkie C.A. Investigation of nanodispersion in polystyrene–montmorillonite nanocomposites by solid-state nmr. *Journal of polymer science : part B : Polymer physics*, vol. 41 :p. 3188–3213, 2003.
- [70] Liang Z.M., Yin J., and Xu H.J. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers. *Polymer*, vol. 44 :p. 1391–1399, 2002.

- [71] Biswas M. and Ray S.S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. *Advances in Polymer Science*, vol. 155 :p. 170–218, 2001.
- [72] Giannelis E., Krishnamoorti R, and Manias E. Polymer-silicate nanocomposites : Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*, vol. 138 :p. 108–147, 1999.
- [73] Vaia R. and Liu W. X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites : Model and practice. *Journal of polymer science : part B : Polymer physics*, vol. 40 :p. 1590–1600, 2002.
- [74] Garcia-Lopez D., Picazo O., Merino J.C., and Pastor J.M. Polypropylene–clay nanocomposites : effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European polymer journal*, vol. 39 :p. 945–950, 2003.
- [75] van Es M. *Polymer-Clay Nanocomposites. The importance of particle dimensions*. PhD thesis, The Netherlands : TU Delft, 2001, 252 p.
- [76] Incarnato L., Scarfato P. and Scatteia L., and Acierno D. Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites. *Polymer*, vol. 45 :p. 3487–3496, 2004.
- [77] VanderHart D.L. and Asano A. Nmr measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites. *Macromolecules*, vol. 34 :p. 3819–3822, 2001.
- [78] VanderHart D.L., Asano A., and Gilman J.W. Solid-state nmr investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 2. measurement of clay dispersion, crystal stratification, and stability of organic modifiers. *Chem. Mater.*, vol. 13 :p. 3796–3809, 2001.
- [79] Nam P.H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Hasegawa N., and Usuki A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, vol. 42, n°23 :p. 9633–9640, 2001.
- [80] Marchant D. and Jayaraman K. Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41 :p. 6401–6408, 2002.

- [81] Eckel D.F., Balogh M.P., Fasulo P.D., and Rodgers W.R. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93 :p. 1110–1117, 2004.
- [82] Su S., Jiang D.D., and Wilkie C.A. Polybutadiene-modified clay and its nanocomposites. *polymer degradation and stability*, 84, n°2 :p. 279–288, 2004.
- [83] Wang S., Hu Y., Zhongkai Q., Wang Z., Chen Z., and Fan W. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from na<sup>+</sup> montmorillonite. *Materials Letters*, vol. 57, n°18 :p. 2675–2678, 2003.
- [84] Liu T., Tjiu W.C., He C., Na S. S., and Chung T.S. A processing-induced clay dispersion and its effect on the structure and properties of polyamide 6. *Polym. Int.*, vol. 53 :p. 392–399, 2004.
- [85] de Vries A.J. Structure and properties of uni- and biaxially oriented polypropylene films : part 2 - mechanical and other end-use properties. *Pure and Appl. Chem.*, vol. 54 :p. 647–670, 1982.
- [86] Wang K.H., Koo C. M., and Chung I.J. Physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite blown films. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89 :p. 2131–2136, 2002.
- [87] Hambir S., Bulakh N., Kodgire P., Kalgaonkar R., and Jog J.P. Pp/clay nanocomposites : A study of crystallization and dynamic mechanical behavior. *Journal of Applied Polymer Science : part B : polymer physics*, vol. 39 :p. 446–450, 2001.
- [88] Ito M., Mizuochi K., and Kanamoto T. Effects of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon 6. *Polymer*, vol. 39 :p. 4593–4598, 1998.
- [89] Konishi R. and Ito M. Relation between ductility and segmental mobility of nylon 6. *Polymer*, vol. 45 :p. 5191–5198, 2004.
- [90] Bunn C.W. Crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. shape of the methylene group. *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35 :p. 482–491, 1939.
- [91] Holmes D.R., Bunn C.W., and Smith D.J. The crystal structure of polycapraamide : Nylon 6. *J. Polym. Sci.*, vol. 17 :p. 159–177, 1955.

- [92] Arimoto H., Ishibashi M., and Hirai M. Crystal structure of the  $\gamma$ -form of nylon 6. *J. Polym. Sci. : part A*, vol. 3 :p. 317–326, 1965.
- [93] Parker J.P. and Lindenmeyer P.H. On the crystal structure of nylon 6. *J. Polym. Sci.*, vol. 21 :p. 821–837, 1977.
- [94] Bayet A., Prele P., and Boucard S. In ; inpi. multibase s.a. *France 26 juillet 2002*, 0209509 :p. 53, 2002.
- [95] Laffargue J. *Étude et modélisation des instabilités du procédé de soufflage de gaine*. PhD thesis, Paris : École des mines de Paris, 2003, 188 p.
- [96] Keller A. and Kolnaar J.W.H. Chain extension and orientation : fundamentals and relevance to processing and products. *Progress in colloid & polymer science*, vol. 92 :p. 81–102, 1993.
- [97] Danilatos G.D. Foundations of environmental scanning electron microscopy. *Advances in electronics and electron physics*, vol. 71 :p. 102–250, 1978.
- [98] Bogner A. *Le mode d'imagerie wet-STEM : développement, optimisation, compréhension - Application aux mini-émulsions et latex*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [99] Tandon G.P. and Weng L.T. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. *Polym Compos*, vol. 5 :p. 327–333, 1984.
- [100] Peacock A.J. *Handbook of polyethylene : structure, properties and application*. New york : Marcel dekker edition, 2000, chapitre 6.
- [101] Chavarria F. and Paul D.R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. *Polymer*, vol. 45 :p. 8501–8515, 2004.
- [102] Vermogen A., Masenelli-Varlot K., Séguéla R., Duchet-Rumeau J., Boucard S., and Prele P. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, vol. 38 :p. 9661–9669, 2005.
- [103] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., and Paul D.R. Nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, vol. 42 :p. 9929–9940, 2001.



- [104] Porod G., Glatter O., and Kratky O. *General theory in Small-angle X-ray Scattering*. London : Academic Press, 1982, chapitre 2.
- [105] Marcelo. *Mélanges ternaires PMMA/ silicates lamellaires/ réseaux époxydes. Contrôle des morphologies par le contrôle des interactions et de la dispersion. Conséquences sur les propriétés mécaniques*. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [106] Liu X., Wu Q., Berglund L.A., and Qi Z. Investigation on unusual crystallization behavior in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 287, n°8 :p. 525–522, 2001.
- [107] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., and Koisure K. Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6 - clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science : part B : polymer physics*, vol. 33 :p. 1039–1045, 1995.
- [108] Séguéla R. Relations mise en œuvre - structure - propriétés dans les matériaux polymères. *La revue de métallurgie - CIT/Science et Génie des Matériaux*, vol. 24 :p. 1477–1487, 1999.
- [109] Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., and Huneault M.A. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films : Hdpe, lldpe and ldpe. *Polymer*, vol. 45 :p. 217–229, 2004.
- [110] De Gennes P.G. Coil-stretch transition of dilute flexible polymer under ultra-high velocity gradients. *Journal of Chemical Physics*, vol. 60, n°2 :p. 5030–5042, 1974.
- [111] Zhou H. and Wilkies G.L. Orientation-dependent mechanical properties and deformation morphologies for uniaxially melt-extruded high-density polyethylene films having an initial stacked lamellar structure. *Journal of Materials Science*, vol. 33, n°2 :p. 287–303, 1998.
- [112] Kim G.M., Lee D.H., Hoffmann B., Kressler J., and Stöppelmann G. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer*, vol. 42 :p. 1095–1100, 2001.
- [113] Maiti P. and Okamoto M. Crystallization controlled by silicate surfaces in nylon 6 - clay nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 288 :p. 440–445, 2003.