



HAL
open science

Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de charges minérales dans les polymères : influence de la rhéologie et de la structure de la matrice

Béatriz Olalla

► To cite this version:

Béatriz Olalla. Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de charges minérales dans les polymères : influence de la rhéologie et de la structure de la matrice. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010STET4003 . tel-00673116

HAL Id: tel-00673116

<https://theses.hal.science/tel-00673116>

Submitted on 22 Feb 2012

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

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

THESE

Présentée à

L'Université Jean Monnet, Saint Etienne

Pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR

Spécialité « **Chimie et Science des Matériaux** »

Par

Beatriz OLALLA

Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de charges minérales dans des polymères : influence de la rhéologie et de la structure de la matrice.

Directeur de thèse : Professeur Christian CARROT

Co-directeur de thèse : Dr. René FULCHIRON

Responsables Nexans : Arnaud PIECHACZYK, Dr. Laurent TRIBUT

Soutenue le : 9 novembre 2010

Devant le jury composé par :

A. SANTAMARIA	Président du jury
E. PEUVREL-DISDIER	Rapporteur
J.-Y. CAVAILLE	Rapporteur
C. CARROT	Examineur
R. FULCHIRON	Examineur
L. TRIBUT	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué sur le site stéphanois du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), anciennement Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, à l'Université Jean Monnet à Saint Etienne.

Premièrement, je souhaite remercier Christian CARROT, mon directeur de thèse. Je tiens à le remercier pour l'excellent encadrement qu'il m'a accordé, ainsi que pour sa confiance et son implication dans le projet.

Je suis également reconnaissant à René FULCHIRON, maître de conférences à l'IMP au Laboratoire de Matériaux Polymères et Biomatériaux, qui a codirigé cette thèse. Je le remercie pour sa disponibilité malgré la distance et sa contribution à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également Arnaud PIECHACZYK, Laurent TRIBUT et Jean-Marc GONNET qui ont assuré un suivi industriel idéal de mon travail de thèse. Je tiens à les remercier pour leur accueil chaleureux lors de mes déplacements chez Nexans.

Je suis très reconnaissant à M. Antxon SANTAMARIA (le président du jury) à Mme. Edith PEUVREL-DISDIER et à M. Jean-Yves CAVAILLE (les deux rapporteurs) d'avoir accepté de juger mon travail et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie également Jean-Charles MAJESTE pour son implication sur l'étude de la caractérisation par rhéologie de l'état de dispersion.

Je voudrais également remercier Innocent BOUDIMBOU du Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) à Sophia Antipolis. Sa précieuse aide et son expérience ont assuré le bon aboutissement de l'étude du mécanisme élémentaire de dispersion, toujours accompagnée par de très intéressantes discussions.

Je souhaite remercier Isabelle ANSELME BERTRAND pour son aide et ses précieux conseils afin de réaliser les cartographies par microscopie électronique.

Je tiens à remercier Stéphanie HOAREAU pour son accueil chaleureux et son aide pour la réalisation de l'étude de la résistance au feu des composites.

Je tiens à remercier Gilles et Caroline pour leur aide technique. Je remercie également Gilles pour les nombreuses discussions de fin de journée qui m'ont fait manquer quelques trains mais qui resteront toujours dans ma mémoire.

Je renouvelle tout mon attachement à tous les « jeunes » du labo, les thésards et post-docs avec qui j'ai partagé le début de ma thèse et qui ont déjà fini (Sylvain, Peichun, Loubna, Abdallah) et ceux qui sont encore là (Fred, Yvong, Marie, Samira, Céline, Tarik, Virgile, Meral, Domenico, Nidhal, Hichem, Mohamed, Yiping et Shengmiao). Merci pour les moments drôles qu'on a partagés, les découvertes gastronomiques et les discussions autour des machines. Une pensée particulière pour ceux qui ont eu la « joie » de partager le bureau avec moi (Souad, Julien, Delphine, Sarah, Imane et Cédric qui avait laissé ses manips de côté pour m'aider en extrusion) ils ont eu la chance d'apprendre quelques jolis mots en espagnol qu'on dit dans les moments les plus bas. Je les remercie pour leur soutien, les nombreuses corrections de mes manuscrits en français et la bonne humeur qui a toujours été présente au Bureau n°9.

Je remercie également tous les autres membres permanents du LRMP, en particulier Fred Prochazka, grand défenseur et connaisseur de l'agriculture française mais peu de l'espagnole (et non Fred, on ne fait pas de fraises au Pays Basque), pour sa bonne humeur.

Merci à mes amis qui ont été toujours là pour m'écouter et me soutenir malgré la distance.

Surtout merci à Cédric, qui partage ma vie, ce qui ne doit pas être certes facile, et qui a su me soutenir, m'accompagner et me motiver tout au long de ma thèse.

Enfin, j'adresse toute mon affection à mes parents. Malgré la distance depuis quelques années, ils ont toujours été là pour me donner du réconfort, leur confiance et m'écouter, même si la dispersion de charges et le mélangeur et la bivi ne les intéressait pas forcément... Merci de m'avoir appris le sens de la persévérance et du travail. Gracias Aita y Ama!! Une pensée aussi à ma sœur Maite, le côté artistique de la famille...

Pardon à ceux que j'ai oublié. Merci à tous. Gracias a todos!!

Analyse des mécanismes de dispersion élémentaires et globaux de particules minérales dans les polymères

Résumé :

L'objectif de cette étude est d'analyser la dispersion de charges minérales dans une matrice polymère. Ce travail concerne la dispersion d'une charge minérale hydroxyde de magnésium pour améliorer la résistance au feu d'une matrice polyoléfine. De forts taux de charge sont nécessaires pour une amélioration significative de la résistance au feu. Ces quantités vont provoquer une perte de propriétés mécaniques. Afin d'améliorer l'état de dispersion et de limiter la perte de propriétés mécaniques, une matrice très visqueuse peut être utilisée, cependant la mise en œuvre du matériau va être difficile. Pour résoudre ce problème, il est possible d'utiliser une matrice de viscosité inférieure afin de faciliter le procédé de mise en œuvre par extrusion.

Deux matrices avec des propriétés physico chimiques identiques mais des viscosités très différentes ont été utilisées pour disperser la charge minérale. Une première partie de l'étude concerne l'identification et l'analyse des mécanismes de dispersion élémentaires, c'est-à-dire la dispersion d'un agglomérat individuel de charge. Ensuite, une extrapolation aux fort taux de charges sera réalisée. Cette partie, correspondant au mécanisme global de dispersion, a été réalisée en mélangeur interne et des techniques de caractérisation tels que la microscopie électronique à balayage avec détection de rayons X, les tests mécaniques de traction, la dimension fractale et la rhéométrie dynamique à l'état fondu ont été utilisées. Un modèle rhéologique pour corrélérer les mesures par rhéométrie dynamique avec l'état de dispersion a été proposé.

La dernière partie de l'étude, plus applicative, concerne l'optimisation du procédé de mise en œuvre et de l'état de dispersion par extrusion bivis.

Mots clés : dispersion, poly(éthylène-co-octène), hydroxyde de magnésium, mécanismes de dispersion, rhéométrie dynamique.

Abstract:

The objective of this study is the analysis of the dispersion of mineral fillers within a polymer matrix. This work aims to increase the fire resistance of a polyolefin by dispersing magnesium hydroxide mineral filler. High amounts of magnesium hydroxide are needed to reach a significant performance of the fire resistance. The high loads induce a degradation of the mechanical properties of the material. In order to obtain a good dispersion and to improve the mechanical properties, a high viscosity matrix may be used. However, this causes problems during the manufacturing of the composite by extrusion because high pressures induced by a highly filled viscous matrix might block the machine. To solve this issue a less viscous matrix can be used to facilitate the processing by extrusion.

Two matrices having the same physico-chemical properties but very different viscosities have been used to disperse the filler. The first part of the study concerns the identification and analysis of the elementary mechanism of dispersion, i. e. how an individual agglomerate is dispersed. Then, extrapolation to highly filled systems is carried out. The global mechanism of dispersion has been conducted in an internal mixer and characterization techniques such as scanning electronic microscopy with X-ray detection, tensile test, fractal dimension and dynamic rheometry in the melt have been used. A rheological model relating dynamic rheological measurements and the state of dispersion has been developed.

The last part of the study is concerned with the optimization of the fabrication process and the dispersion of fillers by twin screw extruder.

Keywords: dispersion, poly(ethylene-co-octene), magnesium hydroxide, dispersion mechanisms, dynamic rheometry.

Sommaire

Introduction	9
1. L'utilisation de l'hydroxyde de magnésium comme charge retardatrice de feu	9
2. Problématique.....	10
3. Démarche	11
4. Contexte de l'étude.....	13
5. Choix des matériaux et caractérisation.....	13
5.1 La charge minérale	13
5.2 La matrice.....	15
Chapitre 1 : Mécanisme élémentaire de dispersion.....	23
1. Bibliographie	25
1.1 La dispersion	25
1.1. Les mécanismes de dispersion élémentaires	27
1.2 La Rupture.....	30
1.3 L'érosion	31
1.4 La Collision.....	32
1.5 L'infiltration	32
2. Méthodes expérimentales utilisées.....	34
2.1 Les méthodes de caractérisation utilisées dans la bibliographie.....	34
2.2 Rhéomètre contrarotatif.....	35
2.3 Protocole de cette étude.....	37
2.4 Microscopie optique : infiltration.....	38
3. Résultats et discussion.....	40
3.1 Infiltration.....	40
3.2 Les mécanismes élémentaires de dispersion	49
3.2.1 Les mécanismes identifiés : Erosion et Rupture	49
3.3 Cinétique d'érosion	52
3.4 Contrainte critique de rupture	55
4. Conclusions	57

Chapitre 2 : Mécanisme global de dispersion	61
1. Bibliographie sur l'étude du mécanisme global de dispersion.....	63
1.1 Généralités sur la dispersion de fort taux de charges	63
1.2 Caractérisation de l'état de dispersion de composites à forte teneur en charge.....	65
1.2.1 Microscopie électronique à balayage MEB-EDX.....	66
1.2.2 Tests mécaniques.....	68
1.2.3 Cristallisation des polymères chargés	71
1.2.4 Dimension fractale	72
1.2.5 Tests de résistance au feu	75
1.2.6 Rhéométrie dynamique à l'état fondu	76
2. Protocoles expérimentaux	76
2.1 Procédé de mélangeage	76
2.2 Microscopie électronique à balayage couplé rayons X MEB-EDX.....	78
2.3 Etude de la dimension fractale	79
2.4 Calorimètre différentiel à balayage	79
2.5 Tests mécaniques de traction.....	80
2.6 Cône calorimétrie	81
3. Résultats et discussion.....	82
3.1 Visualisation des états de dispersion.....	82
3.1.1 Influence du taux de charge, influence de la viscosité de la matrice	82
3.1.2 Influence du temps de mélangeage	87
3.1.3 Influence de la vitesse de cisaillement	93
3.1.4 Conclusions sur l'étude de la dispersion par microscopie MEB-EDX.....	100
3.2 Analyse de la dispersion par dimension fractale.....	100
3.2.1 Influence du taux de charge	100
3.2.2 Influence du temps de mélangeage	104
3.2.3 Influence de la vitesse de rotation des rotors	105
3.2.4 Conclusions sur l'analyse fractale de l'état de dispersion.....	110
3.3 Influence de la dispersion sur la cristallinité des composites.....	110
3.3.1 Influence du taux de charge	111
3.3.2 Influence de la vitesse de cisaillement	112
3.3.3 Conclusions sur l'effet de l'état de dispersion sur la cristallisation.....	114
3.4 Dispersion et propriétés mécaniques en traction.....	115
3.4.1 Influence du taux de charge	115
3.4.2 Influence du temps de mélangeage	121
3.4.3 Influence de la vitesse de cisaillement	122
3.4.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites.....	123
3.5 Influence de la dispersion sur les propriétés de résistance au feu du matériau.....	124
4. Bilan sur la caractérisation du mécanisme global de dispersion et sur l'influence des paramètres étudiés	130

Chapitre 3 : Mécanisme global de dispersion Caractérisation rhéologique	139
1. Bibliographie sur l'effet des charges et agglomérats sur le comportement rhéologique en régime dynamique	141
1.1 Influence des charges et des agglomérats sur le domaine linéaire - Effet Payne.....	141
1.2 Influence des charges sur le comportement en régime dynamique lors des balayages en fréquence	143
1.2.1 Les interactions hydrodynamiques.....	144
1.2.2 Les interactions charge-charge.....	146
2. Matériaux et protocole	148
3. Influence du taux de charge dans un composite bien dispersé (PEOHV).....	148
3.1 Domaine linéaire	149
3.2 Balayage en fréquence	150
3.3 Les interactions hydrodynamiques (cas de faible fraction volumique).....	151
3.4 Comportement de gel (cas de forte fraction volumique).....	152
4. Effet des agglomérats	153
4.1 Domaine linéaire (PEOBV)	153
4.2 Augmentation du module de pertes en balayage en déformation	154
4.3 Balayage en fréquence	155
4.4 Interactions hydrodynamiques, comparaison avec le cas précédent.....	157
4.5 Relaxation de forme des agglomérats (à faible concentration).....	159
4.6 Seuil de percolation.....	161
4.7 Plateau sur le module de pertes	162
5. Application du modèle de Leonov	164
6. Modification du modèle de Leonov	168
7. L'utilisation du modèle pour la détection d'agglomérats dans des conditions variables de mélangeage.....	171
7.1 Influence du temps de mélangeage à faible taux de charge.....	171
7.2 Influence du temps de mélangeage à fort taux de charge	173
7.3 Influence de la vitesse de cisaillement à faible taux de charge.....	177
7.4 Influence de la vitesse de cisaillement à fort taux de charge	178
8. Conclusions sur la caractérisation par rhéologique de la dispersion.....	182

Chapitre 4 : Application du procédé d'extrusion baxis pour la dispersion d'hydroxyde de magnésium	187
1. L'utilisation de l'extrusion comme procédé de dispersion de charges dans les polymères	189
2. Protocoles expérimentaux	191
2.1 Procédé de mélangeage, choix du profil de vis, formulations et autres conditions de mélangeage.....	191
2.2 Les techniques de caractérisation de l'état de dispersion.....	193
3. Résultats et discussion.....	194
3.1 Procédé de mélangeage	194
3.2 Vérification du taux de charge	196
3.3 Dégradation	197
3.4 Microscopie électronique à balayage-EDX MEB-EDX	197
3.5 Rhéométrie dynamique à l'état fondu	203
3.6 Test mécaniques – Traction.....	210
4. Conclusions	211
Conclusions	215

Introduction

L'ajout de charges minérales dans les polymères est un procédé courant pour améliorer des propriétés fonctionnelles de ces matériaux ou pour leur en donner de nouvelles. Ainsi on peut augmenter la conductivité électrique [ZRI 06], renforcer mécaniquement (e. g. renforcement de polydiméthylsiloxane avec la silice) [BOK 04], colorer ou augmenter la résistance au feu des polymères [CAM 88]. Cette dernière fonction est très importante pour des polymères sensibles à la combustion par nature. L'extension et la sévérité des normes européennes dans les domaines de la sécurité ainsi que de la toxicité des adjuvants ou des produits de dégradation émis lors d'un incendie ont contribué au développement de charges retardatrices de flamme [STE 06].

1. L'utilisation de l'hydroxyde de magnésium comme charge retardatrice de feu

L'industrie plastique produit chaque année des milliards d'objets. Cependant, les matériaux polymères ont une faible résistance au feu, il est donc impératif d'améliorer leurs performances dans ce domaine. La câblerie est particulièrement concernée par l'amélioration de la résistance au feu. Les réseaux de câble s'étendent dans de grandes structures (bâtiments, véhicule, etc.) et un incendie pourrait se propager très rapidement par le gain plastique qui recouvre les câbles électriques. Par ailleurs, les systèmes d'urgence et d'extinction de feu dans ces lieux requièrent un bon fonctionnement du réseau électrique, même en conditions extrêmes.

Jusque dans les années 80, la plupart des charges retardatrices de feu (RF) étaient des produits halogénés. Ces produits, agissant par voie chimique, sont quasiment proscrits de nos jours. En effet, ils produisent des produits halogénés toxiques et corrosifs lors de la combustion [ZAI 99] [BIR 04]. Les gaz toxiques peuvent causer la mort par asphyxie ou laisser des séquelles respiratoires aux survivants. De plus, ces produits génèrent une grande quantité de fumée, ce qui peut poser des problèmes lors d'un incendie pour l'accessibilité aux sorties d'urgence par exemple. Même s'ils ne sont pas interdits par l'union européenne, les

producteurs proposent des alternatives aux RF halogénés plus respectueuses de l'environnement.

Parmi les différents types de charges retardatrices de feu, les hydroxydes métalliques, et particulièrement l'hydroxyde de magnésium, sont une très bonne alternative aux RF halogénés pour améliorer la résistance au feu des matériaux plastiques. Ce type de charge est utilisé depuis les années 80 [MOS 78] [HOL 88]. Ce sont des charges respectueuses de l'environnement et non halogénées. L'effet retardateur est basé sur un mécanisme physique déclenché lors de la combustion. Ils ne produisent pas de gaz corrosifs ou toxiques et la quantité de fumée dégagée lors de la combustion est très faible. De plus, ce type de charges se décompose endothermiquement avec formation de vapeur d'eau qui va diluer les gaz combustibles produits lors de la combustion du polymère. La décomposition des hydroxydes donne enfin comme résultat la formation d'une couche d'oxyde qui va protéger le substrat de la combustion. Leur principal inconvénient est la forte quantité de charges (60% en masse) nécessaire pour obtenir les effets désirés [HOR 94] [ROT 96], ainsi que des températures de décomposition relativement basses. L'hydroxyde d'aluminium est une charge retardatrice de feu de caractéristiques similaires à l'hydroxyde de magnésium mais son utilisation est limitée par la température d'utilisation plus basse que pour l'hydroxyde de magnésium. Pour augmenter la résistance au feu de polyoléfinés avec une température de transformation supérieure à 100°C, il est préférable d'utiliser l'hydroxyde de magnésium plutôt que l'hydroxyde d'aluminium. L'hydroxyde d'aluminium se décompose aux alentours de 190°C tandis que pour l'hydroxyde de magnésium, la décomposition se produit vers 300°C [HAU 06].

2. Problématique

Dans le cas des hydroxydes de magnésium, $Mg(OH)_2$, les forts taux de charges requis peuvent générer des effets néfastes sur les propriétés mécaniques du produit final [BOO 63]. Ces propriétés mécaniques sont influencées par plusieurs facteurs : les propriétés intrinsèques de la charge et de la matrice, la quantité de charge, les interactions charge-matrice, la forme et la taille des particules et l'état de dispersion [BIG 87]. Les agglomérats vont agir en particulier comme des amorces de rupture en diminuant la résistance à la traction. Une meilleure dispersion peut réduire la perte des propriétés mécaniques. Ceci peut être réalisé par un choix approprié de la matrice polymère de même nature chimique. Lorsqu'une charge doit être

dispersée dans une matrice polymère à l'état fondu, il est préférable d'utiliser une matrice de viscosité élevée [DIZ 76]. En effet, dans une matrice plus visqueuse, les forces hydrodynamiques dispersantes sont plus importantes. Par contre, la mise en œuvre d'un composite avec une matrice visqueuse à des taux de charge si élevés est très difficile, notamment dans le cas du procédé d'extrusion.

La dispersion de charges est un sujet largement documenté, notamment avec l'étude de l'utilisation d'agents de couplage. Cependant, une étude complète de la dispersion de $Mg(OH)_2$ dans des matrices oléfiniques, du mécanisme de dispersion élémentaire au procédé d'extrusion, en passant par le mélangeur interne n'a jamais été réalisée. Les effets de la viscosité de la matrice sur la dispersion de cette charge n'ont pas non plus été évalués et la possibilité de jouer avec l'influence de ce paramètre pour faciliter la dispersion mérite d'être abordée.

3. Démarche

Les forts taux de $Mg(OH)_2$ nécessaires pour améliorer la résistance au feu dégradent les propriétés mécaniques du produit final, surtout si les charges sont mal dispersées. Pour améliorer l'état de dispersion, une matrice visqueuse sera utilisée. Cependant, la mise en œuvre d'un matériau chargé à 60% en masse avec une matrice visqueuse va être très difficile. Pour résoudre ce problème, l'ajout de façon différée d'un même polymère mais de viscosité beaucoup plus basse sera utilisé. L'idée est d'utiliser la matrice la plus visqueuse pour disperser la charge, tandis que le polymère moins visqueux sert d'aide à la mise en œuvre. La viscosité de la matrice sera donc un paramètre clé pendant cette étude.

L'un des objectifs de cette thèse est donc l'étude de l'effet de la viscosité de la matrice sur l'état de dispersion, en passant par le choix de techniques pour caractériser l'état de dispersion pour donner des solutions permettant d'améliorer le procédé de mélangeage.

Ce travail est divisé en trois parties. La première concerne l'étude du mécanisme de dispersion élémentaire d'un agglomérat d'hydroxyde de magnésium. Les mécanismes de dispersion seront identifiés et l'influence de la viscosité sur le mécanisme de dispersion analysée.

La deuxième partie concerne l'étude du mécanisme global de dispersion, quand le taux de charge à disperser est important (de 10 à 60% en masse). L'influence de différents paramètres

de mélangeage va être analysée. Des techniques de caractérisation seront proposées. Une attention particulière sera portée à la caractérisation de la dispersion par rhéologie.

La dernière partie de l'étude concerne l'étude de la dispersion de forts taux de charge par extrusion bivis. Ici, les techniques de caractérisation de la dispersion développées dans la seconde partie seront utilisées. Nous essaierons d'améliorer la dispersion tout en facilitant le procédé de mélangeage en utilisant des combinaisons des deux matrices.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le chapitre 1 concerne le mécanisme de dispersion élémentaire. Ce chapitre comprend une étude bibliographique approfondie et présente les mécanismes de dispersion d'un agglomérat de $Mg(OH)_2$ dans la matrice polyoléfine étudiée en cellule contrarotative. L'influence de la viscosité de la matrice sera étudiée. Chaque mécanisme de dispersion identifié sera analysé profondément ainsi que le phénomène d'infiltration.

Le chapitre 2 concerne l'analyse du mécanisme global de dispersion de forts taux de charges. Ce chapitre commence par une étude bibliographique sur la dispersion de forts taux de charge. Les paramètres influençant la dispersion et des techniques de caractérisation de la dispersion sont cités. La dispersion dans cette partie est réalisée en mélangeur interne et les paramètres modifiés sont : le taux de charge, le temps de mélangeage et la vitesse de rotation des rotors. Par la suite, les composites seront caractérisés par microscopie électronique à balayage et étude multifractale. L'influence de l'état de dispersion sur les propriétés mécaniques, la cristallinité et sur l'amélioration de la résistance au feu du matériau sera évaluée.

Un chapitre particulier, le chapitre 3, est consacré à la caractérisation des composites à forte teneur en charge par rhéométrie dynamique à l'état fondu. Cette technique permet d'identifier la présence d'agglomérats dans les composites. Un modèle rhéologique basé sur celui de Leonov sera présenté. Ce modèle permet d'expliquer le comportement rhéologique des composites en relation avec l'état de dispersion.

Le chapitre 4 traite de l'amélioration du procédé de mise en œuvre des composites à forte teneur en charge. Cette partie est réalisée dans une extrudeuse bivis. Des techniques de caractérisation validées dans les chapitres 2 et 3 seront utilisées. L'utilisation de différentes formulations en faisant varier la proportion de chaque polymère et l'ordre d'introduction sera étudiée. Le meilleur protocole sera identifié.

4. Contexte de l'étude

Ce projet est réalisé dans le cadre des allocations de recherche attribuées par le Cluster MAteriaux et COncption pour un DEVeloppement durable MACODEV de la Région Rhône-Alpes en collaboration avec le Centre de Recherches NEXANS à Lyon.

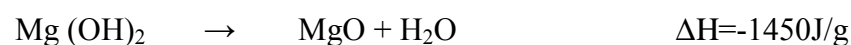
Le choix de ce type de charges respectueuses de l'environnement entre dans le cadre du développement durable et va permettre de répondre à la problématique industrielle de l'amélioration de la résistance au feu du câble électrique par l'utilisation de charges retardatrices de feu non halogénées.

5. Choix des matériaux et caractérisation

Nous présentons par la suite rapidement les matériaux de cette étude : la charge minérale et les matrices polymères oléfiniques.

5.1 La charge minérale

La charge utilisée est l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ naturel. Cette charge est obtenue par broyage de minéral de brusite. Contrairement au cas où le $Mg(OH)_2$ est obtenue par précipitation de chlorure de magnésium $MgCl_2$, le $Mg(OH)_2$ naturel n'a pas de facteur de forme déterminé. A haute température, l'hydroxyde de magnésium se décompose endothermiquement de la manière suivante :



Cette réaction peut être utilisée pour mesurer la quantité de charge dans un composite par perte de poids.

L'hydroxyde de magnésium utilisé est le $Mg(OH)_2$ naturel Hydrofy® G1,5 fourni par la société Nuova Sima. Cette charge n'est pas traitée par des agents de couplage.

L'hydroxyde de magnésium se décompose à environ 270°C selon l'analyse thermogravimétrique ATG réalisée à 10°C/min avec hélium à 80ml/min (Figure 0.1) dans un thermogravimètre Mettler Toledo.

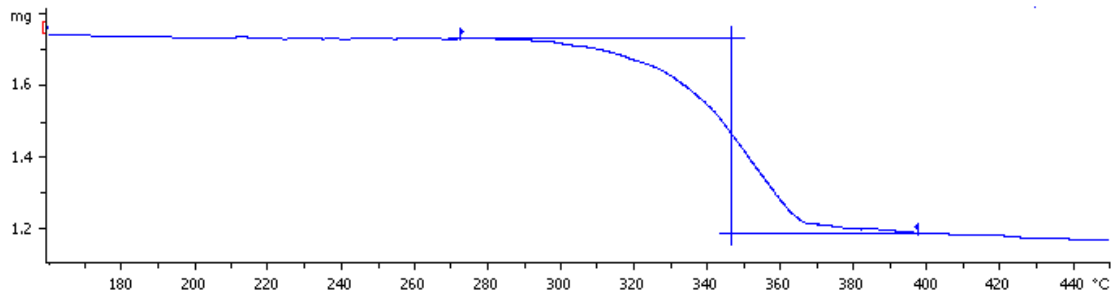


Figure 0.1 : Analyse thermogravimétrique de l'hydroxyde de magnésium.

L'étude granulométrique a été réalisée dans un granulomètre Waters Mastersizer 2000. Cette technique d'analyse permet de déterminer la distribution de tailles des particules dans l'échantillon. Les expériences ont été faites en voie sèche à une pression de 3 bars. Les données ont été traitées par le modèle de Fraunhofer en supposant un indice de réfraction égal à 1.54 et en faisant varier l'indice d'absorption.

La figure 0.2 donne la distribution de taille de particules en volume et en nombre.

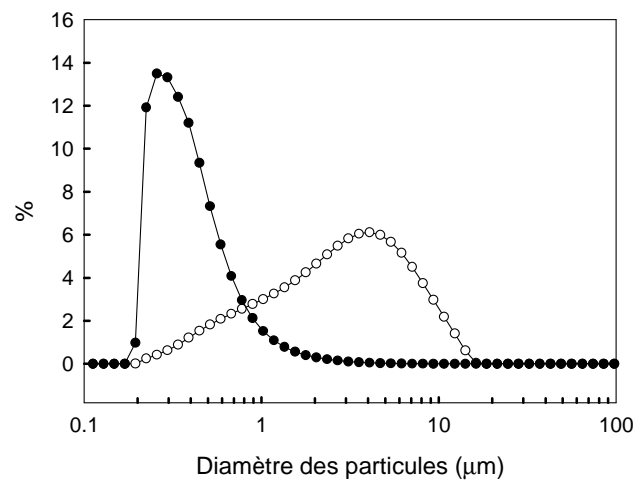


Figure 0.2 : Distribution des tailles des particules. ○ % en volume et ● % en nombre

La distribution de tailles est résumée dans le tableau 0.1, $d(x)$ donne le diamètre pour lequel x % de particules ont un diamètre inférieur à $d(x)$.

Tableau 0.1 : Mesures de la taille des particules dans la poudre de $Mg(OH)_2$

	En nombre	En volume
d(10) (μm)	0.224	0.676
d(50) (μm)	0.338	2.905
d(90) (μm)	0.676	7.847

La figure 0.3 montre une image par microscopie électronique à balayage d'un agrégat de $Mg(OH)_2$ Hydrofy.

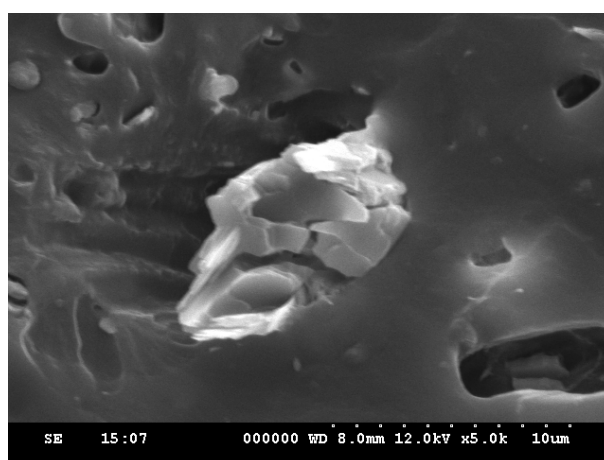


Figure 0.3 : Agrégat d'hydroxyde de magnésium.

5.2 La matrice

Un des objectifs de la thèse est de caractériser l'influence de la rhéologie de la matrice sur la dispersion de charges minérales. Nous avons choisi de travailler avec deux matrices possédant les mêmes propriétés physico-chimiques mais des viscosités très différentes.

Le choix s'est porté sur des matrices polyoléfiniques sans groupes fonctionnels, limitant ainsi les interactions entre la matrice et la charge.

Deux copolymères poly (éthylène-co-octène), Engage® 8003 et 8401 ont été sélectionnés. Ils sont fournis par Dow Chemicals. Ces polymères sont synthétisés par catalyse métallocène avec une structure bien définie (polymolécularité).

Le tableau 0.2 présente les principales caractéristiques de ces matrices.

Tableau 0.2 : Données des poly(éthylène-co-octènes)

Matrice	Mw (g/mol) [*]	Viscosité (Pa.s) [†]	Contenu en octène (% en masse) [‡]	Densité (g/cm ³) [§]	Enthalpie de fusion (J/g) ^{**}
PEOHV	110000	58000	31	0.885	61
PEOBV	70000	1250	31	0.885	62

La figure 0.4 montre les chromatogrammes d'exclusion stérique. Les deux matrices ont la même composition mais des masses molaires très différentes et donc des viscosités très différentes. Au cours de l'étude, les matrices seront nommées PEOHV pour Engage 8003 qui est la matrice la plus visqueuse et PEOBV pour Engage 8401 qui est la matrice la moins visqueuse.

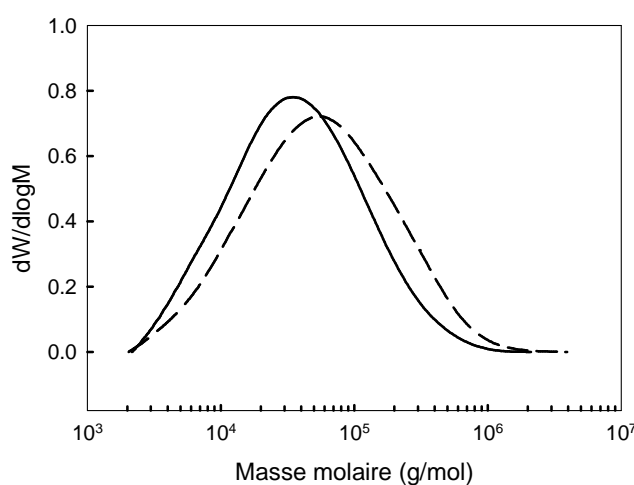


Figure 0.4 : Distribution des masses molaires de PEOBV — et de PEOHV----

* Mesuré en TCB à 135°C avec calibration universelle.

† Viscosité limite à 140°C, mesurée par rhéométrie oscillatoire.

‡ Donnée fournie par le fabricant.

§ Densité selon norme ASTM D792.

** A partir des mesures DSC.

La figure 0.5 montre les courbes de viscosité en fonction de la fréquence réalisées par rhéométrie oscillatoire à 140°C avec un rhéomètre Anton Paar MCR301, en géométrie plan-plan (diamètre 25 mm, entrefer 1.5 mm).

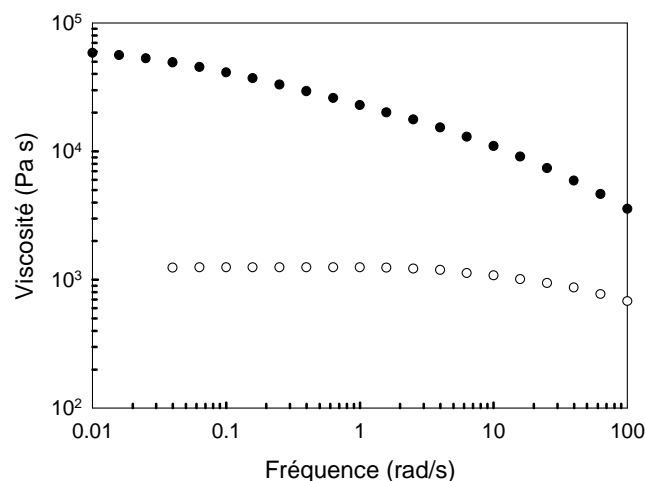


Figure 0.5 : Variation de la viscosité avec la fréquence ● PEOHV et ○ PEOBV.

Les courbes de Van Gorp Palmen [TRI 02] issues des mesures réalisées par rhéométrie dynamique montrent des anomalies (épaulement sur la courbe de PEOHV) indiquant une possible différence de structure (Figure 0.6).

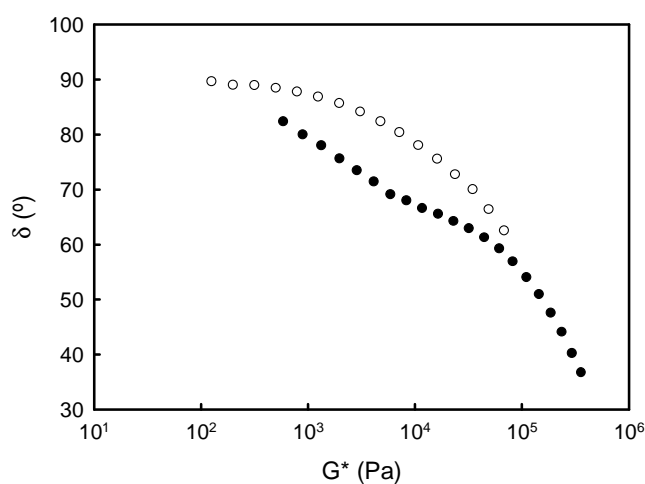


Figure 0. 6 : Courbes de Van Gorp Palmen, ● PEOHV et ○ PEOBV.

La variation de l'angle de phase δ pourrait indiquer que la structure de PEOBV est différente de celle du PEOHV. PEOBV aurait une structure linéaire tandis que PEOHV aurait une structure ramifiée ou une hétérogénéité de séquences.

Pourtant la fusion et la cristallisation analysées par calorimétrie différentielle à balayage ne révèlent pas de différences notables de structure. Les figures 0.7 et 0.8 montrent les courbes de cristallisation et de fusion pour les deux matrices à 5°C/min lors d'une deuxième montée en température de 0 à 150°C et refroidissement de 150 à 0°C obtenues avec un calorimètre différentiel à balayage TA Instruments.

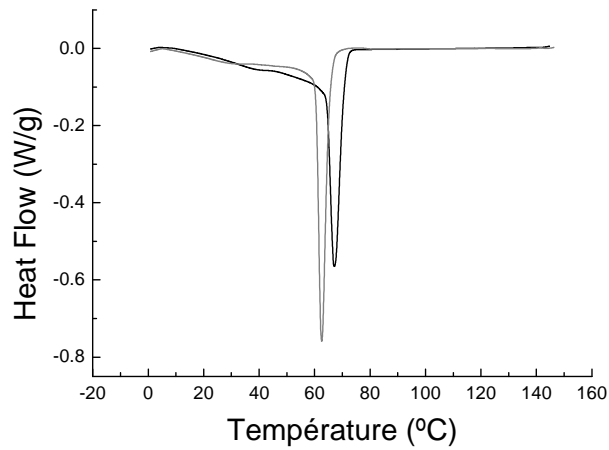


Figure 0.7 : Cristallisation de PEOHV — et de PEOBV — à 5°C/min.

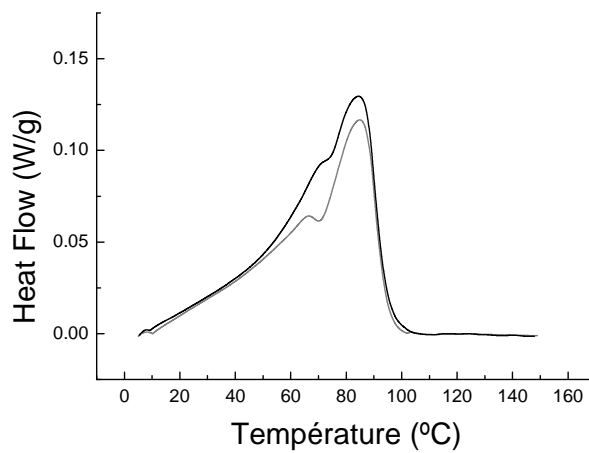


Figure 0.8 : Fusion de PEOHV — et de PEOBV — à 5°C/min.

Le tableau 0.3 résume les résultats principaux issus de l'analyse des courbes DSC.

Tableau 0.3 : Transitions thermiques des copolymères non chargés.

Matrice	Vitesse (°C/min)	Tc (°C)	AH crist (J/g)	Xm (%)	Tf (°C)
PEOHV	5	67.1	61.7	21.1	84.4
	20	58.9	59.1	20.1	83
PEOBV	5	62.6	51.25	17.5	84.8
	20	54.2	55.3	18.8	83.5

Les taux de cristallinité X_m ont été obtenus en considérant une enthalpie de fusion de 293 J/g pour le cristal de polyéthylène [WUN 73]. La température de cristallisation est légèrement plus basse pour PEOBV ainsi que l'enthalpie de cristallisation. La température de fusion est la même pour les deux matrices.

Références

- [BIG 87] Bigg D. M. - Mechanical Properties of Particulate Filled Polymers - *Polymer Composites*, 1987, 8, 115-122
- [BIR 04] Birnbaum L. S., Staskal D. F. - Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? - *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112, 9-17
- [BOK 04] Bokobza L. - Elastomeric composites. I. Silicone composites - *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93, 2095-2104
- [BOO 63] Boonstra B. B., Medalia A.I. - Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates - *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, 36, 115-142
- [CAM 88] Camino G., Costa L. - Performance and mechanisms of fire retardants in polymers - a review - *Polymer Degradation and Stabilization*, 1988, 20, 271-294
- [DIZ 76] Dizon E. S. - Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties - *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, 49, 12-27
- [HAU 06] Haurie L., Fernández A. I., Velasco J. I., Chimenos J. M., Lopez Cuesta J. M., Espiell F. - Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix - *Polymer Degradation and Stabilization*, 2006, 91, 989-994
- [HOL 88] Holloway L.R. - Application of magnesium hydroxide as a flame retardant and smoke suppressant in elastomers - *Rubber Chemistry and Technology*, 1988, 61, 186-193
- [HOR 94] Hornsby P.R. - The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers - *Fire and Materials*, 1994, 18, 269-276
- [MOS 78] Moseman M., Ingham J. D. - Smoke properties of highly filled ethylene-propylene-diene terpolymer rubbers - *Rubber Chemistry and Technology*, 1978, 51, 970-976
- [ROT 96] Rotheron R. N., Hornsby P. R. - Flame retardant effects of magnesium hydroxide - *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54, 383-385
- [STE 06] Stewart R. - Nanomaterials: Still climbing the steep curve of material development - *Plastics Engineering*, 2006, 62, 14-24

[TRI 02] Trinkle S., Walter P., Friedrich C. - Van Gorp-Palmen Plot II: classification of long chain branched polymers by their topology - *Rheologica Acta*, 2002, 41, 103-113

[WUN 73] Wunderlich B., *Macromolecular physics*, Volume 1, “Crystal structure, Morphology, Defects”, Academic Press, New York, London, 388-389

[ZAI 99] Zaikov G. E., Lomakin S. M. - Ecological aspects of polymer flame retardation - *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 1999, 5, 12-20

[ZRI 06] Zribi K., Feller J. F., Elleuch K., Bourmaud A., Elleuch B. - Conductive polymer composites obtained from recycled poly(carbonate) and rubber blends for heating and sensing applications - *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17, 727-731

Chapitre 1 : Mécanisme élémentaire de dispersion

Résumé

Etudier la dispersion élémentaire de charges consiste à analyser le mécanisme par lequel les agrégats sont obtenus à partir des agglomérats, sous contrainte dans un milieu dispersant. La connaissance des mécanismes de dispersion en milieu dilué peut être extrapolée au milieu concentré, car il est raisonnable de penser qu'en milieu concentré ces mécanismes seront également présents.

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la dispersion d'agglomérats individuels de $Mg(OH)_2$ dans des matrices fondues de même nature mais de viscosités différentes. Une étude bibliographique sur le mécanisme élémentaire de dispersion ainsi que sur les méthodes de caractérisation utilisées dans la littérature sera réalisée.

Par la suite, les deux mécanismes de dispersion identifiés, l'érosion et la rupture, seront analysés expérimentalement. La cinétique d'érosion et la contrainte critique de rupture seront déterminées.

Le phénomène d'infiltration fera objet d'une analyse approfondie. En effet, une tendance à l'infiltration a été observée dans le cas de la matrice la plus visqueuse, de façon inattendue. Une explication de ce phénomène sera avancée.

Sommaire

1. Bibliographie.....	25
1.1 La dispersion	25
1.1. Les mécanismes de dispersion élémentaires	27
1.2 La Rupture.....	30
1.3 L'érosion	31
1.4 La Collision.....	32
1.5 L'infiltration	32
2. Méthodes expérimentales utilisées.....	34
2.1 Les méthodes de caractérisation utilisées dans la bibliographie.....	34
2.2 Rhéomètre contrarotatif.....	35
2.3 Protocole de cette étude.....	37
2.4 Microscopie optique : infiltration.....	38
3. Résultats et discussion.....	40
3.1 Infiltration.....	40
3.2 Les mécanismes élémentaires de dispersion	49
3.2.1 Les mécanismes identifiés : Erosion et Rupture	49
3.3 Cinétique d'érosion	52
3.4 Contrainte critique de rupture	55
4. Conclusions	57

La dispersion de particules d'hydroxyde de magnésium a été étudiée dans le cas de systèmes fortement chargés pour améliorer la résistance au feu des polymères [HOL 88]. Ces études étaient plutôt focalisées sur les propriétés de résistance au feu ainsi que sur l'utilisation d'agents de couplage permettant d'améliorer la dispersion [KIM 03] ou l'étude de l'influence du type, forme et provenance de l'hydroxyde de magnésium [HOR 96]. A ce jour, aucune étude n'a été réalisée concernant le mécanisme de dispersion élémentaire d'un agglomérat unitaire de $Mg(OH)_2$. L'hydroxyde de magnésium est une charge peu cohésive dont les caractéristiques sont très différentes des charges de type noir de carbone et silice. La dispersion élémentaire de charges a été beaucoup étudiée dans des matrices polydiméthylsiloxane et dans des élastomères non vulcanisés et sur des charges de type silice et noir de carbone. Les lois et conclusions obtenues pour ces charges peuvent être, en général, appliquées à l'hydroxyde de magnésium.

La dispersion de particules dans une matrice polymère est gouvernée par plusieurs facteurs : les interactions chimiques entre la matrice et la charge, l'infiltration de la matrice dans l'agglomérat, la cohésion de l'agglomérat, la morphologie et la taille des particules et la viscosité de la matrice. Cette étude va se focaliser sur l'analyse de l'influence de la viscosité de la matrice par l'utilisation de deux matrices de viscosités différentes. Les autres propriétés structurales et chimiques des matrices sont en principe identiques, et les interactions entre la charge et chacune des matrices sont donc les mêmes.

1. Bibliographie

1.1 La dispersion

La figure 1.1 représente les différents états morphologiques sous lesquelles une charge peut se présenter dans une matrice polymère.

La dispersion consiste en la réduction de la quantité d'agglomérats, pour obtenir des agrégats et des particules élémentaires au sein de la matrice. La distribution consiste en une répartition homogène des particules, agglomérats ou agrégats, dans la matrice. Disperser est mécaniquement plus difficile que distribuer, puisque il faut casser les liaisons qui maintiennent les agrégats unis en agglomérats. Dans un système parfaitement distribué et dispersé, les propriétés sont homogènes et la perte des propriétés mécaniques est réduite [TAD 06].

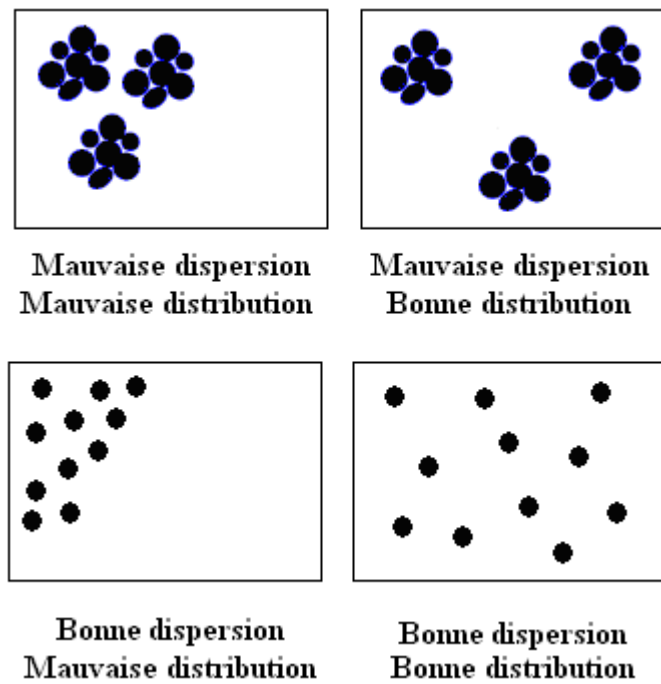


Figure 1.1: Schéma des différents états de dispersion et distribution.

La dispersion de charges a été étudiée du point de vue fondamental, avec l'étude de la dispersion d'un agglomérat individuel de charge et du point de vue pratique avec l'étude de la dispersion de charges à des concentrations qui sont celles nécessaires pour apporter des propriétés intéressantes aux composites. Par exemple, Collin [COL 04] étudie le mécanisme élémentaire de dispersion de noir de carbone dans des élastomères et par la suite, analyse la dispersion de noir de carbone en milieu concentré.

La dispersion élémentaire de charges vise l'étude du mécanisme élémentaire par lequel un agglomérat individuel de charges se disperse pour donner un ensemble d'agrégats. Ce mécanisme de dispersion est généralement étudié en milieu dilué par observation directe avec microscope optique ou en réalisant des observations par microscopie optique avec un échantillon récupéré après cisaillement. Des études concernant l'étude du mécanisme de dispersion élémentaire ont été réalisées depuis plusieurs années. En 1966, Valentas [VAL 66] a analysé la relation entre la dispersion et la taille des particules, en 1974 Bagster et Tomi ont étudié la contrainte autour d'une sphère en écoulement simple [BAG 75].

Trois équipes ont dominé ce domaine de recherche depuis quelques décennies. L'équipe de Mason [KAO 75] [POW 82] et celle de Manas-Zloczower [MAN 88] [RWE 90] [RWE 91] [BOH 94] [BOY 04] ont réalisé des observations directes ou par récupération des échantillons. L'équipe de Navard et Peuvrel-Disdier [SEY 00] [SEY 01] [COL 05] a commencé à s'intéresser à ce sujet à la fin des années 90 et a développé un système

d'observation qui permet de cisailer les agglomérats et de faire des observations directes d'une manière plus pratique que celle utilisée dans les études précédentes.

1.1. Les mécanismes de dispersion élémentaires

En 1962, Rumpf a étudié les différents types d'agglomérats ainsi que les forces qui maintiennent ces agglomérats [RUM 62]. Les forces présentes dans le milieu chargé peuvent être divisées en deux types : les forces cohésives et les forces hydrodynamiques. Les principales forces présentes dans les agglomérats et agrégats sont :

- des liaisons solides établies par frittage, réactions chimiques, fusion au point de contact entre particules ou par des agents de couplage.
- des forces interfaciales et capillaires par lesquelles le liquide intergranulaire renforce l'adhésion entre les particules qui forment les agglomérats et agrégats.
- des forces adhésives et cohésives.
- des forces moléculaires de type Van der Waals.

Lorsqu'un agglomérat est immergé dans une matrice polymère, il est soumis à des forces hydrodynamiques. Une force hydrodynamique minimale doit être appliquée pour provoquer la rupture des agglomérats. Cette force est fonction de la viscosité de la matrice et de la taille des particules [KEL 62].

Ces deux types de forces, cohésives et hydrodynamiques, vont déterminer l'efficacité de la dispersion. Les forces cohésives sont responsables de l'agrégation et de l'agglomération tandis que les forces hydrodynamiques sont à l'origine de la dispersion. L'équilibre entre ces deux forces est lié aux propriétés des particules : à leur porosité, à leur structure, à la viscosité et aux propriétés chimiques de la matrice dispersante. Les forces visqueuses et les forces hydrodynamiques sont à l'origine de la rupture de l'agglomérat et sont donc les paramètres clés pour l'étude de la dispersion de charges en milieu dilué. En effet, dans ce cas, la dispersion est due à un excès de forces hydrodynamiques par rapport aux forces cohésives. Les forces hydrodynamiques sont issues de l'écoulement de la matrice à l'état fondu. Bagster et Tomi [BAG 74] ont étudié les forces qui sont exercées sur une sphère et exprimé la force hydrodynamique F_H sous la forme :

$$F_H = \frac{5}{2} \pi \eta R^2 \dot{\gamma} \sin^2 \Psi_0 \quad \text{Eq. 1.1}$$

η est la viscosité du milieu, R est le rayon de l'agglomérat, $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement et Ψ_0 est la position angulaire à la surface d'un agglomérat sphérique où les forces sont maximales.

Ainsi, ils sont arrivés à la conclusion que dans un agglomérat soumis à cisaillement, la contrainte de traction maximale se situe dans un angle de 45° Et c'est à cette endroit que les particules que conforment l'agglomérat vont se détacher.

Le calcul de la force cohésive F_C n'a pas été aussi étudié que la force hydrodynamique. Les premières études concernant la force cohésive [RUM 62] ont été réalisées pour des agglomérats sphériques composés de petites particules également sphériques de même diamètre D_p . La force cohésive est définie de la manière suivante :

$$F_C = \frac{(1-\varepsilon)Hk}{D_p^2} R^2 \quad \text{Eq. 1.2}$$

ε est la porosité, k le nombre de points de contact et H la force de cohésion entre les particules, R est le rayon de l'agglomérat.

Cette expression a été utilisée pour un modèle de rupture de type planaire qui considère que l'agglomérat se divise en deux fragments égaux lors de la rupture.

Dans un modèle pour des agglomérats hétérogènes, la force cohésive peut être considérée comme étant fonction du nombre de liens entre particules N_b , à l'origine de la structure des agglomérats et de la force entre particules H [HOR 92].

$$F_C = HN_b \quad \text{Eq. 1.3}$$

Avec N_b proportionnel à R^m , et $0 < m < 2$.

L'équilibre entre les forces hydrodynamiques et cohésives sera déterminant pour la dispersion. La dispersion aura lieu quand la force hydrodynamique sera supérieure aux forces cohésives, $F_H > F_C$. Lorsque les agglomérats sont de type hétérogène, la rupture aura lieu quand :

$$\frac{5}{2} \pi R^2 \eta \dot{\gamma} \sin^2 \Psi_0 > HR^m \quad \text{Eq. 1.4}$$

$$\eta \dot{\gamma} = \sigma_R > HR^{m-2} \quad \text{Eq. 1.5}$$

Pour des agglomérats homogènes denses, $m=2$, et la contrainte minimale pour disperser σ_R est indépendante du rayon de l'agglomérat. Pour les agglomérats très poreux, le nombre de liens

est indépendant de la surface ($m=0$) et la contrainte critique est inversement proportionnelle au carré du rayon des agglomérats.

Toutes les études menées jusqu'à présent, montrent que la rupture ne donne pas de division de l'agglomérat en deux fragments identiques. La rupture semble toujours gouvernée par la taille des agglomérats [POM 03]. Il est donc raisonnable de penser que le modèle de rupture hétérogène décrira mieux la dispersion de l'hydroxyde de magnésium.

Dans la littérature, deux mécanismes de dispersion ont été largement étudiés depuis 1975 : l'érosion et la rupture. La présence de l'un ou l'autre est fonction du rapport entre la force hydrodynamique et la force cohésive [RWE 90]. En général, lorsque la force hydrodynamique est supérieure à la force cohésive, le mécanisme d'érosion apparaît. Si la force hydrodynamique est largement supérieure à la force cohésive, un mécanisme de rupture sera responsable de la dispersion. Plus récemment, Seyvet et Navard [SEY 00] ont aussi identifié un troisième mécanisme de dispersion, la collision, pour des contraintes inférieures à celle provoquant l'érosion.

Le mécanisme d'érosion consiste en un détachement progressif de petits fragments (agrégats) de l'agglomérat. C'est un processus progressif. La rupture est définie comme un mécanisme dans lequel l'agglomérat se rompt de manière assez rapide en fragments généralement beaucoup plus grands et rigides que lors d'une érosion. Trois types de rupture ont été cités dans la littérature. Kao puis Pandya [KAO 75] [PAN 82] ont montré des cas dans lesquels la rupture a toujours lieu conjointement à une déformation de l'agglomérat. Ce type de rupture est connu sous le nom de "splitting" et elle donne comme résultat des fragments de petites tailles comparables aux fragments produits lors d'un mécanisme d'érosion. Roux [ROU 08] avait observé la désintégration d'agglomérats de silice. Cette désintégration qui génère des fragments de taille micrométrique est très rapide et instantanée. Un autre type de rupture répertorié est celui pour lequel l'agglomérat se rompt en agrégats de grandes tailles [COL 05]. La collision apparaît lorsque la force hydrodynamique est légèrement supérieure à la force cohésive. Ce mécanisme, lié à la probabilité de rencontre des agglomérats, est présent dans des systèmes concentrés. Ce n'est pas la matrice qui va provoquer la dispersion mais les interactions ou chocs entre charges.

La force hydrodynamique étant proportionnelle à la contrainte appliquée, la figure 1.2 présente les modes de rupture en fonction des conditions de cisaillement. Dans la figure 1.2 la collision représente deux agglomérats de différentes tailles. Lors de leur collision, un

fragment est arraché de l'agglomérat le plus grand. La force cohésive dépend en effet de la taille de l'agglomérat. Plus le rayon est petit, plus la force hydrodynamique est importante, donc c'est l'agglomérat le plus grand qui est le plus fragile. L'érosion est représentée par un ensemble de petits fragments qui se détachent de l'agglomérat par action de la contrainte. La rupture est illustrée comme un phénomène dans lequel l'agglomérat se fragmente en plusieurs morceaux ainsi que pour le cas où l'agglomérat se déforme en donnant comme résultat un nuage de petits fragments.

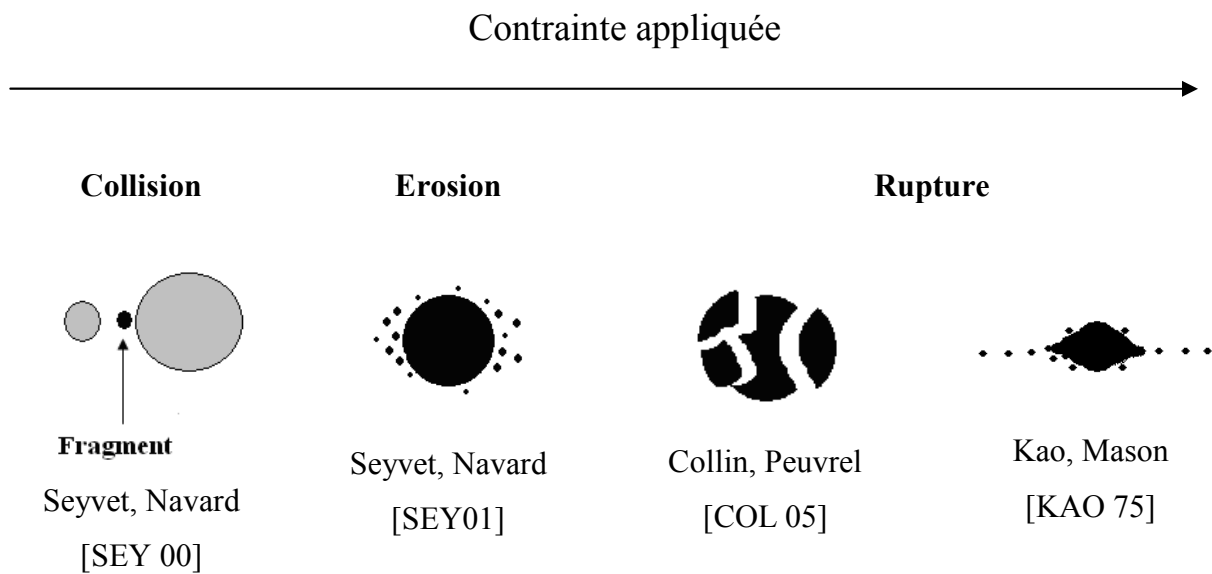


Figure 1.2 : Mécanismes identifiés dans la littérature.

1.2 La Rupture

La rupture est définie comme un mécanisme qui entraîne une dispersion de l'agglomérat en plusieurs morceaux de manière quasiment instantanée. Pour que le phénomène ait lieu, il faut atteindre une contrainte minimale appelée contrainte critique de rupture. Tant que cette contrainte n'est pas atteinte, le phénomène privilégié est l'érosion (sauf si l'agglomérat est très cohésif) ainsi que la collision si le système est suffisamment concentré.

La contrainte critique de rupture est fonction de la taille des agglomérats puisque la force hydrodynamique est proportionnelle à la taille de la particule (équation 1.1) ainsi que de l'hétérogénéité de l'agglomérat (équation 1.5). Ainsi, pour les particules les plus petites, la contrainte nécessaire pour provoquer la rupture sera supérieure à celle des agglomérats de plus grande taille [POW 82]. Théoriquement, la contrainte critique devrait être indépendante

de la matrice si les agglomérats ont la même densité, la même cohésion et la même structure pour deux matrices de même composition physico-chimique. Il est également possible de définir une déformation critique complémentaire de la contrainte critique :

$$\gamma_c = \dot{\gamma} \cdot t \quad \text{Eq. 1.6}$$

La vitesse de cisaillement nécessaire pour obtenir une contrainte critique donnée est inversement proportionnelle à la viscosité de la matrice. Le temps nécessaire pour atteindre la déformation critique γ_c est également inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement. La viscosité de la matrice est donc l'autre paramètre qui exerce une influence sur le mécanisme de rupture [YAM 98]. Une dispersion idéale serait réalisée par une matrice très visqueuse sur de grands agglomérats non cohésifs. Dans ce cas, la contrainte critique serait faible et atteinte dès les basses vitesses de cisaillement.

1.3 L'érosion

L'érosion est le mécanisme de dispersion le plus largement étudié dans la littérature. Ce mécanisme est défini comme le détachement de petits fragments de l'agglomérat de manière progressive. C'est un mécanisme de dispersion lent mais qui donne toujours des petits agrégats. Plusieurs auteurs ont étudié ce mécanisme et ont analysé la cinétique d'érosion [RWE 91], [SEY 01]. Pour cela, la contrainte doit être maintenue constante au cours de l'expérience. Plusieurs lois ont été proposées pour modéliser la cinétique d'érosion :

$$\text{Kao et Mason [KAO 75]} : R_0^3 - R_t^3 = C_1 \dot{\gamma} t \quad \text{Eq. 1.7}$$

$$\text{Powel et Mason [POW 82]} : \frac{R_0 - R_t}{R_0} = C_2 \dot{\gamma} t \quad \text{Eq. 1.8}$$

$$\text{Rwei [RWE 91]} : \ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = C_3 \dot{\gamma} t \quad \text{Eq. 1.9}$$

R_0 est le rayon initial, R_t est le rayon à l'instant t et $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement. C_1 , C_2 et C_3 sont des constantes qui dépendent de la géométrie de l'écoulement, de la contrainte appliquée et de la force cohésive des agglomérats.

L'équation 1.8 est une approximation pour les temps courts de l'équation 1.9 basée sur la diminution de la taille de l'agglomérat au cours du temps.

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'érosion :

- les interactions chimiques entre la charge et le milieu (utilisation d'agents de couplage).
- l'infiltration de la matrice, où des liaisons entre les particules qui forment l'agglomérat sont créées via le polymère qui pénètre les pores, ce phénomène sera présenté par la suite.
- la morphologie de la charge.

1.4 La Collision

Ce mécanisme se produit lorsque deux particules d'agglomérats entrent en collision. Lors du choc, un ou plusieurs fragments sont arrachés de l'agglomérat le plus fragile des deux (celui avec la taille la plus importante). Pour que ce phénomène ait lieu, le système doit être concentré, en revanche la contrainte de cisaillement ne doit pas forcément être très importante. En effet, la dispersion n'est pas un résultat de l'intensité relative des forces hydrodynamiques par rapport aux forces cohésives mais plutôt le résultat des chocs entre agglomérats.

Seyvet et Navard [SEY 00] ont modélisé ce mécanisme de dispersion en augmentant la concentration d'un système chargé par l'introduction de billes de verre, en plus de la charge, dans la matrice.

1.5 L'infiltration

L'infiltration de la matrice est un phénomène à prendre en compte lors de l'étude de la dispersion de charges. Ce phénomène va influencer la manière par laquelle les forces hydrodynamiques sont transmises dans l'agglomérat. Elle a été étudiée par plusieurs auteurs [BOH 94] [BOH95] [LI 97] [YAM 98] [AST 04]. L'infiltration peut aussi faire augmenter la cohésion des particules qui forment l'agglomérat, car la matrice infiltrée dans les pores va créer des liaisons entre les agrégats. Ce phénomène peut augmenter la contrainte critique d'érosion et de rupture et ralentir la cinétique d'érosion. Ce comportement n'est pas pris en compte dans les lois permettant de modéliser l'érosion. Les forces capillaires participent à l'infiltration de la matrice dans les pores.

L'étude de l'infiltration est réalisée au microscope optique grâce au contraste de phase observé pour des particules et matrice d'indice de réfraction différente.

L'équipe de Manas-Zloczower [BOH 94] a analysé l'effet de la pénétration de PDMS sur la dispersion pour une silice. Ils ont comparé la dispersion d'agglomérats infiltrés et non infiltrés. Ils ont conclu qu'il était plus difficile de disperser des agglomérats infiltrés, la contrainte critique de rupture étant supérieure. Les liens créés entre les agrégats forment un réseau et l'agglomérat se déforme sans se rompre.

En 1995 cette même équipe a étudié la cinétique d'infiltration par sédimentation [BOH 95]. En effet, lors de l'infiltration de la matrice, l'air est chassé de l'intérieur des pores, la densité réelle de la charge varie. L'infiltration est pilotée par l'action capillaire. Elle est influencée par la tension superficielle, la viscosité du liquide et les propriétés de l'agglomérat (taille, porosité, etc.).

En 1997 la même équipe [LI 97] a étudié l'influence de la quantité de pores en utilisant des agglomérats de noir de carbone de différentes structures et a montré que la diminution de la quantité de pores accélère l'infiltration.

En 1998 Yamada et al. [YAM 98] [YAM 98b] ont aussi observé des différences en fonction du rapport entre la profondeur à laquelle le liquide pénètre l'agglomérat δ et la dimension de la région disponible pour l'infiltration L_p . Si $\delta < L_p$, la dispersion est rapide, si $\delta > L_p$ elle est ralentie. En étudiant des liquides de différentes viscosités, ils ont montré que le volume de liquide infiltré diminue lorsque la viscosité augmente. Une matrice peu visqueuse va donc s'infiltrer plus et ralentir la cinétique de dispersion. La taille des pores est importante puisque les grands pores offrent moins de résistance à la pénétration mais les forces capillaires qui dirigent l'infiltration sont supérieures dans les pores de plus petite taille.

Selon la loi de Darcy, la cinétique d'infiltration est donnée par :

$$\frac{a^2}{6} \left\{ 2 \left(\frac{R}{a} \right)^3 - 3 \left(\frac{R}{a} \right)^2 + 1 \right\} = \frac{K_w}{\eta} P_c t \quad \text{Eq. 1.10}$$

Avec R le rayon de l'agglomérat non pénétré, a le rayon total de l'agglomérat, P_c la pression capillaire, K_w la perméabilité de l'agglomérat, η la viscosité du liquide et t le temps d'infiltration. P_c est fonction de la taille des pores.

Le développement du rhéomètre contrarotatif par l'équipe de Navard au CEMEF à Sophia Antipolis a permis d'étudier la cinétique d'infiltration et d'analyser son influence sur le mécanisme d'érosion [AST 03]. Lorsque le matériau est plus visqueux, l'érosion est ralentie.

L'infiltration de différents types de matrices (polyisoprène, poly(styrène-co-butadiène), polybutadiène et polydiméthylsiloxane) dans la silice, se voit très facilement par microscopie optique [AST 04]. Si les pores sont grands, la matrice pénètre les grands pores et ensuite les plus petits. Les petites chaînes vont pénétrer partout tandis que les grandes pénètrent seulement les grands pores. Le modèle de Yamada est utilisé pour expliquer la cinétique d'infiltration. La force qui s'oppose à l'infiltration est la viscosité. Les élastomères, même très visqueux, s'infiltrent aussi. Ils ont conclu que la taille des chaînes pourrait avoir une influence sur l'infiltration.

2. Méthodes expérimentales utilisées

2.1 Les méthodes de caractérisation utilisées dans la bibliographie

L'étude des mécanismes de dispersion élémentaire nécessite des techniques de caractérisation particulières. Les observations doivent idéalement être faites in situ et les enregistrements faits en temps réel, pendant la déformation. Il est préférable que la même particule soit suivie au cours de la manipulation. Ce type de manipulation est complexe à mettre en place, cependant, plusieurs auteurs ont réussi avec plus ou moins de succès à obtenir de bonnes conditions d'expérimentation. Le tableau 1.1 résume les principaux appareillages développés pour l'étude de la dispersion des agglomérats, quelques exemples sont cités.

Tableau 1.1 : Résumé des appareils utilisés dans la littérature pour l'étude du mécanisme élémentaire de dispersion.

Nom auteur et année	Description appareil	Matériaux étudiés	Observations
Dizon 1976 [DIZ 76]	Mélangeur interne	Noir de carbone	
Kao et Mason 1975 [KAO 75]	Système de 4 rotors avec une caméra couplée pour obtenir des images	Sphères de PMMA de 100 μm en huile de silicone	Rupture avec déformation
Rwei et Manas 1991 [RWE 91]	Rhéomètre cône-plan avec angle de 4°	Noir de carbone dans PDMS	Etude de cinétique d'érosion et de rupture.
Seyvet et Navard 2000 [SEY 00]	Rhéomètre contrarotatif plan-plan	Silice dans polyisobutilène	Etude de la collision

Le mélangeur interne a l'avantage d'être un appareil courant dans les laboratoires, cependant, dans ce type d'outil, il est difficile de déterminer le mécanisme responsable de la dispersion. L'état final du composite est observé mais le mécanisme par lequel on arrive à cet état est difficilement déterminable. Dans le rhéomètre cône-plan, le cisaillement est constant mais les agglomérats de grande taille risquent de se rompre lors de la mise en place de l'échantillon, l'entrefer nécessaire étant très petit. La meilleure option est le rhéomètre contrarotatif plan-plan développée au CEMEF. Cet appareil sera présenté par la suite.

2.2 Rhéomètre contrarotatif

Dans ce travail, l'étude de la dispersion des agglomérats de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a été réalisée en collaboration avec le Centre de Mise en Forme des Matériaux CEMEF (Mines ParisTech) à Sophia Antipolis. En effet, la technique probablement la plus efficace pour l'étude du mécanisme élémentaire de dispersion est le rhéomètre optique contrarotatif. Un tel rhéomètre a été développé par l'équipe de P. Navard et E. Peuvrel-Disdier au CEMEF.

Le rhéomètre contrarotatif est un système comprenant deux plateaux en verre. Chacun des plateaux est contrôlé par un moteur. La température est régulée par un système de fours amovibles. Les enregistrements sont assurés par un microscope optique couplé à une caméra.

Un prisme dirige un faisceau de lumière qui traverse les plateaux en verre et facilite les observations. La figure 1.3 montre un schéma du rhéomètre contrarotatif.

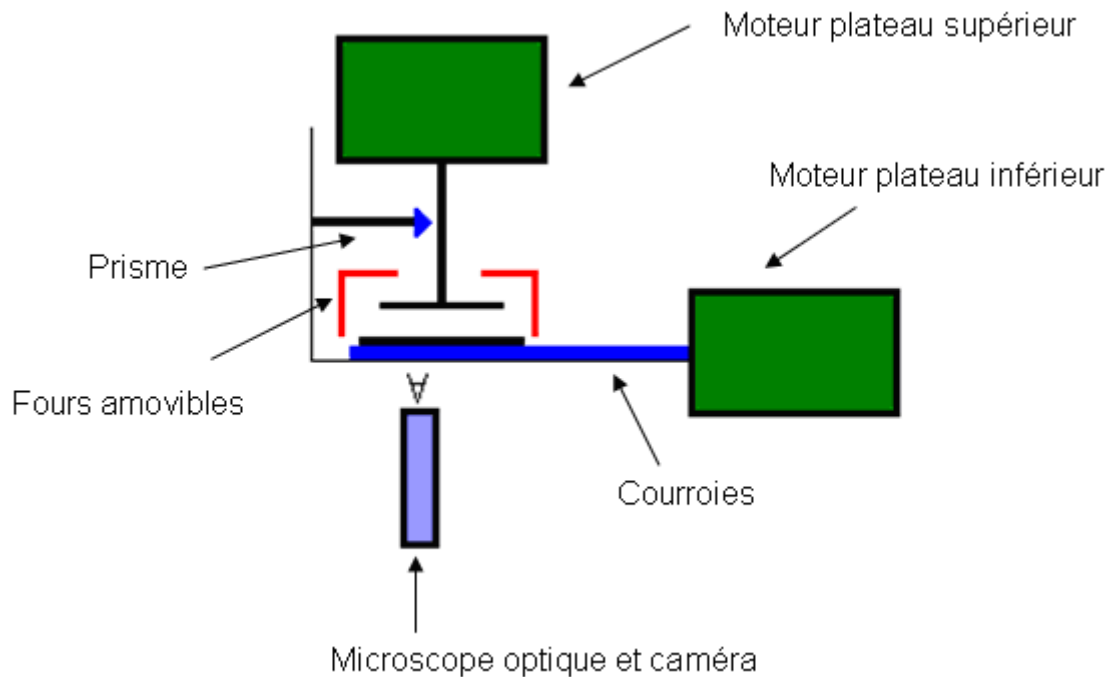


Figure 1.3 : Schéma du rhéomètre contrarotatif du CEMEF à Sophia Antipolis.

Les moteurs ainsi que le microscope optique sont reliés à un codeur de manière à donner à chaque instant la vitesse de rotation des plateaux ainsi que la position de l'agglomérat (grâce au zoom et à la position du microscope). Cette appareil est appelé rhéomètre contrarotatif parce qu'il ressemble à un rhéomètre, cependant aucune mesure de contrainte n'est possible avec cette appareil dans sa version actuelle. La figure 1.4 présente le gradient de vitesse de cisaillement subi par un agglomérat dans un rhéomètre contrarotatif.

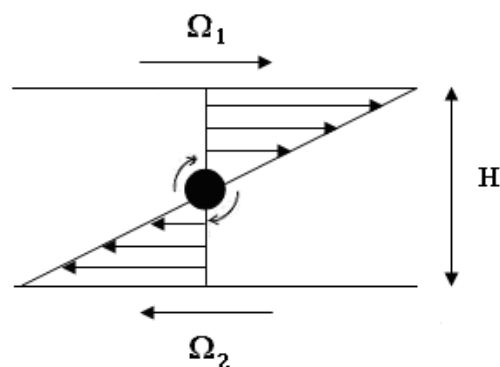


Figure 1.4 : Schéma des gradients de cisaillement dans le rhéomètre contrarotatif.

La particule est placée au milieu de deux films de matrice de même épaisseur, la température de travail doit permettre d'obtenir l'état fondu. Chaque plateau est contrôlé par un moteur indépendant et les deux plateaux tournent en sens contraire. Les vitesses de rotation, Ω_1 et Ω_2 , sont réglées et contrôlées à tout moment par le manipulateur de manière à maintenir la particule fixe à l'écran et elles peuvent être modifiées à tout moment. La position de la particule est connue grâce au microscope dont la position a été calibrée de manière à ce que, quand le zoom est fait et que l'objectif est placé face à une particule, la position de celle-ci soit calculée. En connaissant Ω_1 et Ω_2 ainsi que la position de la particule (la hauteur H et le rayon r par rapport au centre du plateau), la vitesse de cisaillement de la matrice sur la particule est :

$$\dot{\gamma} = \frac{(\Omega_1 + \Omega_2) \times r}{H} \quad \text{Eq. 1.11}$$

L'amas doit rester dans la même position pendant toute l'expérience. S'il se déplace, il doit être suivi en corrigeant la position par déplacement de l'objectif du microscope, la vitesse de cisaillement est recalculée par le logiciel à tout moment. La vitesse de cisaillement peut être mesurée pour chaque point du fluide et sera le même qu'à la surface de l'agglomérat, le système étant dilué [COL 05]. Grâce à la relation de Cox Merz, l'équivalence entre la fréquence ω et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ permet de calculer la contrainte produite dans l'agglomérat à partir de mesures rhéologiques en dynamique à la même température.

2.3 Protocole de cette étude

Le protocole de mise en place de l'échantillon est expliqué ci-après ainsi qu'un descriptif des trois types de manipulations réalisées. Un disque de polymère de 30 mm de diamètre et d'environ 0.8 mm d'épaisseur est placé sur le plateau inférieur, fondu à 140°C et saupoudré de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de manière uniforme. Un deuxième disque de polymère est placé sur le précédent et fondu sans appliquer de forces externes puis le plateau supérieur en verre est descendu et les fours amovibles mis en place. La stabilisation du système est obtenue quand les particules sont immobiles.

Trois types de manipulations ont été réalisées (Figure 1.5) :

- A) la vitesse de cisaillement est augmentée jusqu'à observation de l'érosion. La vitesse est maintenue ensuite constante pour étudier la cinétique d'érosion.

- B) la vitesse de cisaillement est augmentée jusqu'à rupture de l'agglomérat. La contrainte critique de rupture peut ainsi être mesurée.

- C) combinaison des manipulations précédentes, la vitesse est augmentée jusqu'à l'érosion, ensuite elle est maintenue constante pendant un certain temps et finalement elle est augmentée jusqu'à rupture de l'agglomérat.

La difficulté dans ces manipulations réside dans le contrôle des vitesses de chaque plateau. Si les vitesses ne sont pas adéquates, la particule va se déplacer.

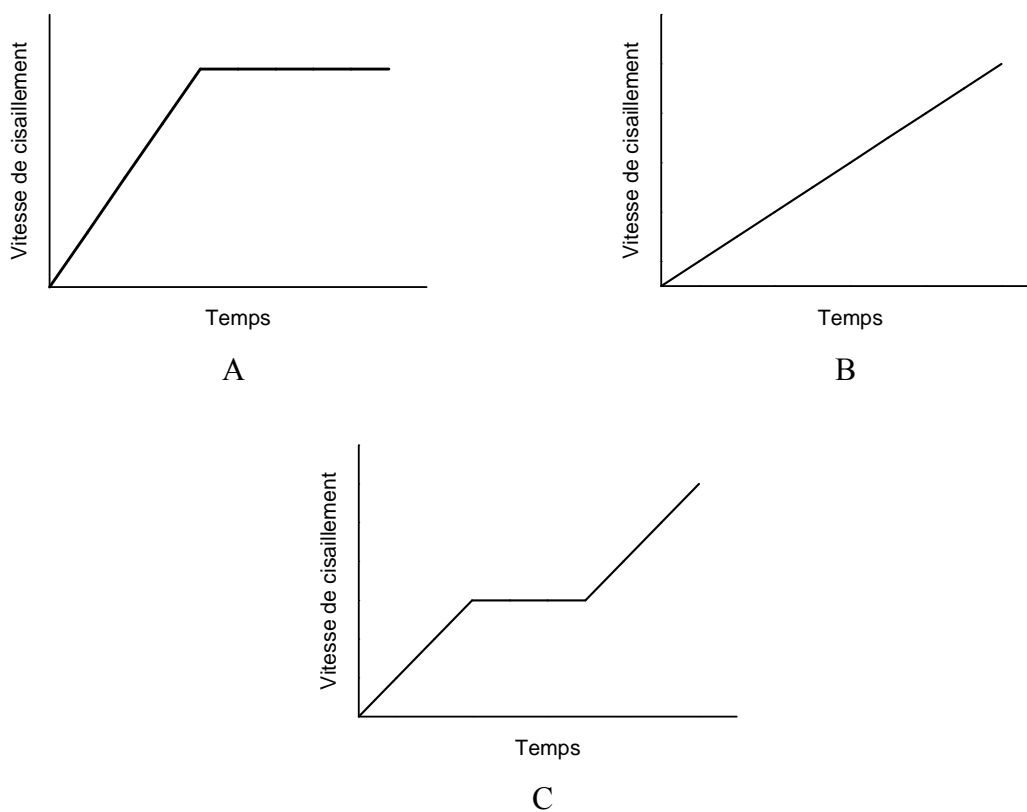


Figure 1.5 : Graphiques schématisant les trois types de manipulations réalisées avec le rhéomètre contrarotatif.

2.4 Microscopie optique : infiltration

Le phénomène d'infiltration a été analysé à l'aide du microscope optique couplé au rhéomètre Anton Paar Physica MCR301. La température peut être contrôlée grâce au four du rhéomètre. L'analyse est réalisée à l'état fondu, la température choisie est de 140°C, température utilisée pour toutes les manipulations de ce travail.

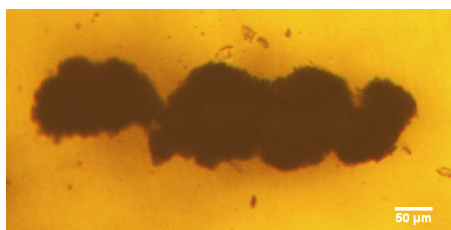
Des films d'environ 1 mm d'épaisseur ont été réalisés avec chacune des matrices pour étudier l'infiltration de la matrice dans les agglomérats de $Mg(OH)_2$. Des particules de charge ont été saupoudrées entre deux films en "sandwich". Le premier film est fondu avant saupoudrage des particules, le deuxième film est ensuite placé sans exercer de contrainte supplémentaire. Une caméra couplée au microscope permet de capturer des images des agglomérats. Une photographie a été réalisée toutes les 10 minutes au cours de la première demi heure puis toutes les demi-heures. Sans force extérieure influençant le phénomène d'infiltration lors de la manipulation, le test peut être considéré comme statique.

L'infiltration est observée par changement de couleur. Avant l'infiltration, les pores sont remplis d'air, les agglomérats sont opaques à cause de la différence d'indice de réfraction. Lorsque la matrice s'infiltré, l'agglomérat devient transparent de l'extérieur vers l'intérieur. L'indice de réfraction est en effet proche de celui de la matrice.

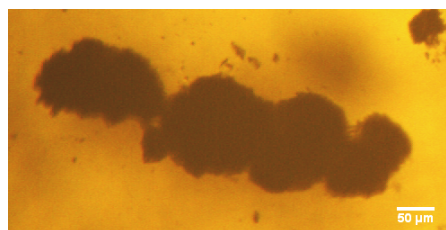
3. Résultats et discussion

3.1 Infiltration

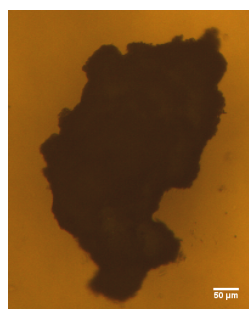
La figure 1.6 montre des images de particules de $Mg(OH)_2$ au sein de la matrice la moins visqueuse, PEOBV, à différents instants.



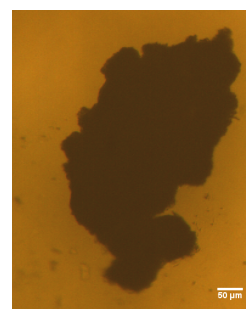
Particule en PEOBV t = 0min



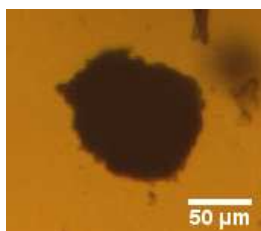
Particule en PEOBV t = 2h 50min



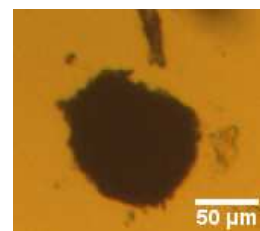
Particule en PEOBV t = 0min



Particule en PEOBV t = 4h 30min



Particule en PEOBV t = 0min

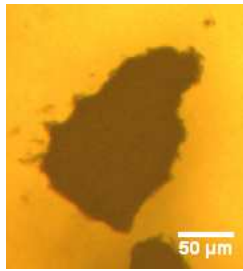


Particule en PEOBV t = 1h 30min

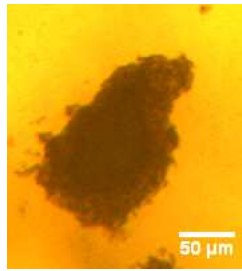
Figure 1.6 : Images correspondant à des particules de $Mg(OH)_2$ immergées dans la matrice PEOBV à 140°C.

Aucun changement dans l'aspect optique n'est observé au cours du temps, indépendamment de la taille des agglomérats : aucun phénomène d'infiltration n'a été mis en évidence avec PEOBV.

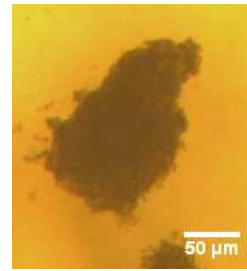
Les images présentées ci-dessous (Figure 1.7) correspondent à des particules immergées dans la matrice la plus visqueuse, PEOHV.



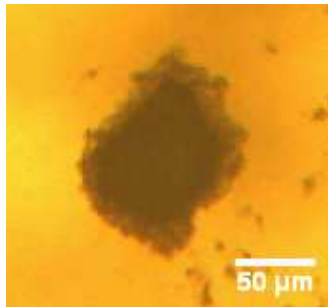
Particule en PEOHV t = 0min



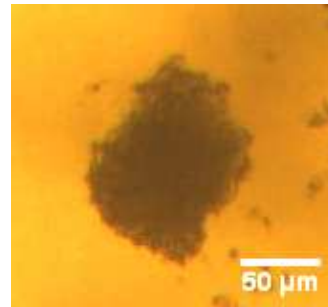
Particule en PEOHV t = 1h 10min



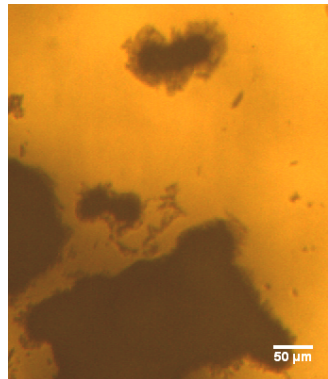
Particule en PEOHV t = 2h



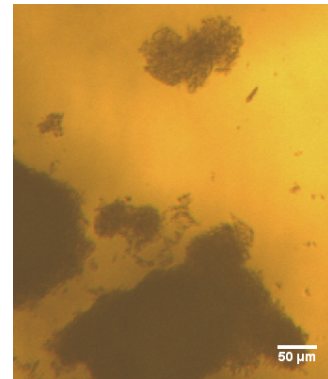
Particule en PEOHV t = 0min



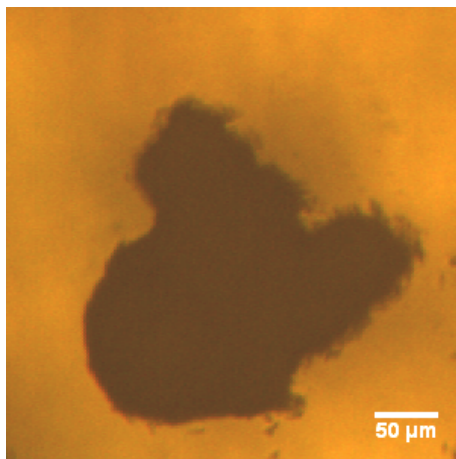
Particule en PEOHV t = 2h



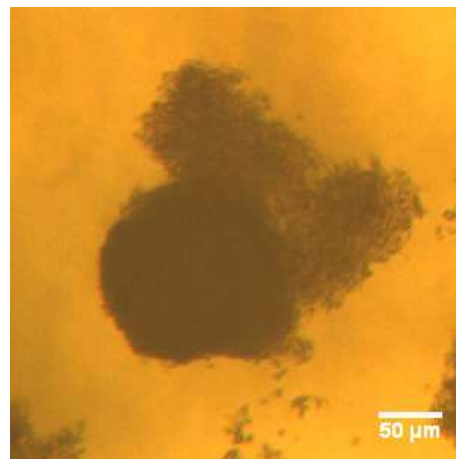
Particule en PEOHV t = 0min



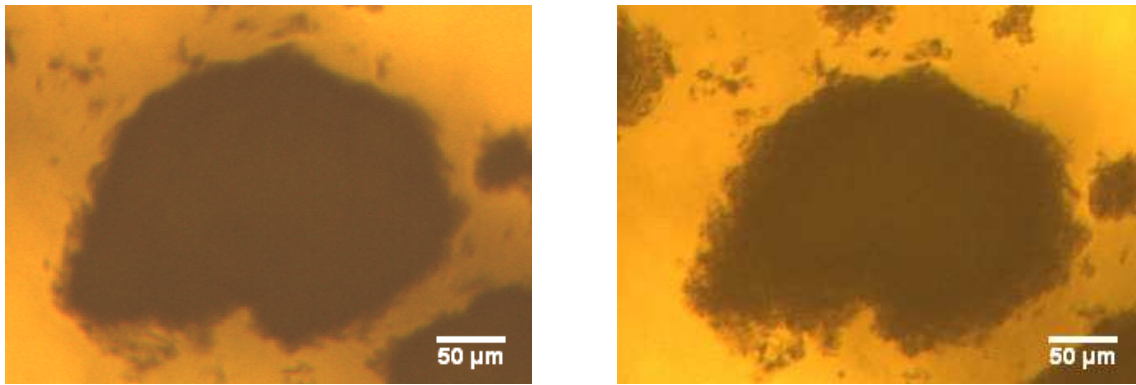
Particule en PEOHV t = 4h 30min



Particule en PEOHV t = 0min



Particule en PEOHV t = 4h 30min



Particule en PEOHV t = 0min

Particule en PEOHV t = 4h 15min

Figure 1.7 : Images correspondant à des particules de $Mg(OH)_2$ immergées dans la matrice PEOHV à $140^\circ C$

Elles montrent un phénomène d'infiltration avec PEOHV. La taille des particules restant constante pendant toute l'expérience dans les deux cas, les interactions chimiques entre la charge et la matrice et les conditions d'expérience sont identiques dans les deux cas.

Ce comportement est surprenant et contraire à ce qui était attendu ou cité dans la littérature où les phénomènes d'infiltration sont généralement plus importants avec la matrice la moins visqueuse.

Cependant, il faut préciser que les images prises dans le rhéomètre contrarotatif juste avant l'expérience (Figure 1.8) montrent parfois un phénomène d'infiltration avec la matrice la moins visqueuse comme avec la plus visqueuse. Ceci est probablement un effet des forces normales exercées lorsque les échantillons sont positionnés dans l'espace entre les plateaux. Le phénomène d'infiltration pourrait donc apparaître dans tous les cas sous cisaillement à cause de forces externes qui contribuent au phénomène d'infiltration.

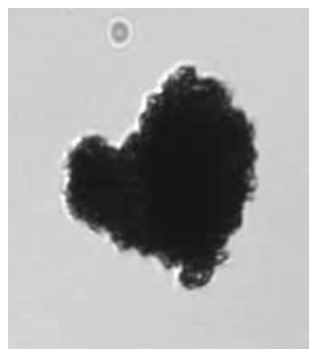


Figure 1.8 : Pénétration de PEOBV dans le rhéomètre contrarotatif.

Ce phénomène d'infiltration dans le cas de la matrice la plus visqueuse peut avoir différentes explications. Premièrement, la faible cohésion des particules peut jouer un rôle. En effet, dans

les agglomérats d'hydroxyde de magnésium, les pores peuvent être suffisamment déformables pour permettre aux matrices de pénétrer indépendamment de leur viscosité. Les chaînes polymériques qui sont étirées lors de l'écoulement à travers les pores pourraient relaxer et déformer la structure interne de l'agglomérat par effet élastique.

Une autre hypothèse est liée à une différence de structure des chaînes macromoléculaires des PEOBV et PEOHV. Ainsi, le tableau 1.2 montre que la différence dans la viscosité limite des matrices est considérablement plus importante que celle prédite par la différence de masse molaire. Une différence de type structurale provenant d'une différence dans la quantité de ramifications et dans la longueur des chaînes pourrait exister.

Tableau 1.2 : Valeurs des copolymères ethylene-octène

	Mw (g/mol)^{††}	Viscosité limite (Pa.s)^{‡‡}	Taux d'octène (wt-%)	Densité (g/cm³)
POEHV	110000	58000	31	0.885
POEBV	70000	1250	31	0.885

Ceci semble confirmé par les courbes de Van Gorp Palmen réalisées à partir de mesures en rhéométrie dynamique à 140°C sur les matrices non chargées (Figure 1.9). Dans ce graphique, l'angle de phase δ est représenté en fonction de la valeur correspondante du module complexe de cisaillement, $|G^*|$. La variation de l'angle de phase montre une différence au niveau de la structure, PEOBV est un polymère plutôt linéaire tandis que PEOHV présente une structure beaucoup plus ramifiée [TRI 01] [TRI 02]. Cette différence dans la structure du polymère peut être une clé pour comprendre le phénomène d'infiltration.

^{††} Mesuré en TCB à 135°C avec calibration universelle.

^{‡‡} Viscosité limite à 140°C, mesuré par rhéométrie dynamique à l'état fondu.

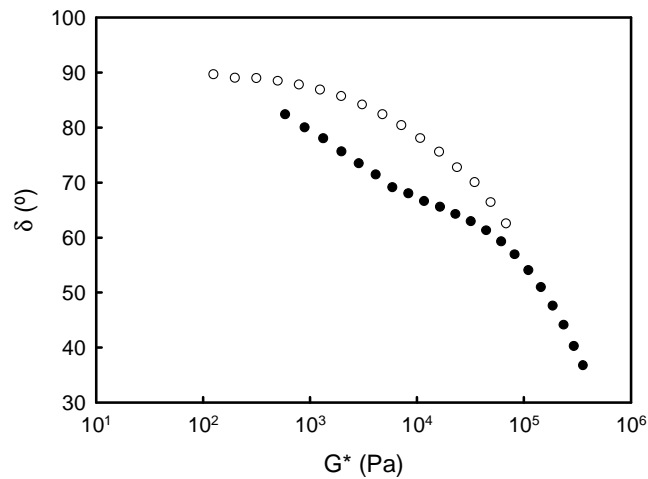


Figure 1.9 : Courbe de Van Gorp-Palmen pour PEOHV ● et pour PEOBV○.

Si la taille et la forme des macromolécules sont importantes, un autre paramètre influençant le phénomène d'infiltration est la force capillaire. En effet, comme il a été dit auparavant, l'infiltration est favorisée par les forces capillaires, qui sont dirigées par la pression capillaire qui est fonction du diamètre du pore [YAM 98b].

Les agglomérats de $Mg(OH)_2$ sont de type non cohésif, il est donc possible d'imaginer que dans ces agglomérats coexistent des pores de différentes tailles. Les macropores correspondent aux espaces entre les agrégats qui forment l'agglomérat et les micropores à la surface des agrégats ont une taille inférieure aux précédents. La figure 1.10 illustre la structure de l'agglomérat.

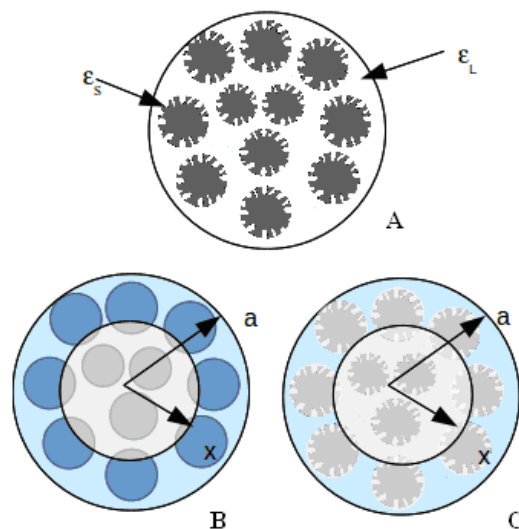


Figure 1. 10 : Représentation des pores présents dans les agglomérats d'hydroxyde de magnésium. A : illustration de l'agglomérat avec des fractions de macropores ϵ_L et de micropores ϵ_s . B : cas de l'infiltration rapide, les micropores ne sont pas "vus" par la matrice. C : infiltration plus lente, tous les pores sont accessibles.

Le phénomène d'infiltration résulte d'un écoulement du polymère à travers les pores. Quand le polymère s'infiltré dans les pores, l'air qui remplissait les pores, est soit expulsé vers l'extérieur de l'agglomérat soit occlus dans les pores.

L'infiltration est un phénomène favorisé par les forces capillaires et ralenti par les forces hydrodynamiques. Ces deux forces dépendent de la forme, de la taille et de l'orientation des pores. Les pores de grandes tailles offrent moins de résistance à l'écoulement mais les forces capillaires sont aussi moins importantes. Selon la loi de Jurin le moteur de la capillarité dP/dx est:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} \frac{1}{x} \quad \text{Eq. 1.12}$$

Avec R le rayon du pore, x l'avancement dans le pore, γ est la tension de surface et l'angle θ donne l'orientation du pore.

Si la géométrie des pores et les dimensions macromoléculaires sont homogènes, la viscosité est le paramètre qui va jouer le rôle le plus important pour déterminer s'il y a ou non infiltration (équation 1.10). Par contre, pour une distribution bimodale de pores, l'exclusion stérique joue un rôle essentiel. Dans ce cas, les petites molécules de polymère peuvent accéder facilement aux macro et micropores tandis que les molécules de grandes tailles ne peuvent pas pénétrer les micropores de quelques nanomètres de diamètre.

En tenant compte de cette bimodalité dans la taille des pores et de l'exclusion stérique, le modèle proposé par Yamada [YAM 98b] peut être modifié. Dans le modèle de Yamada, la taille de la région non infiltrée X est calculée comme le rapport entre la distance parcourue par le front de liquide (x) et le rayon de l'agglomérat (a), $X=x/a$. L'équilibre entre les forces hydrodynamiques (loi de Darcy) et les forces capillaires donne :

$$\frac{a^2}{6} \{2X^3 - 3X^2 + 1\} = \frac{k_w}{\eta} P_c t \quad \text{Eq. 1.13}$$

Où t est le temps d'infiltration, η est la viscosité du liquide infiltré, P_c est la pression capillaire. K_w est la perméabilité effective dans un milieu poreux qui dépend du degré de saturation du fluide S , avec :

$$k_w = k_{sat} S^n \quad \text{Eq. 1.14}$$

k_{sat} est la perméabilité intrinsèque ou celle pour une saturation totale, n est un exposant qui varie entre 3 et 4 ; 3 est la valeur donnée pour un milieu poreux composé de sphères monodisperses.

La pression capillaire P_c , fonction des interactions entre un fluide et un solide, est donnée par :

$$P_c = \frac{\gamma_{SL} \cos \theta}{\sqrt{\frac{k_{sat}}{\epsilon}}} Y(S) \quad \text{Eq. 1.15}$$

γ_{SL} est la tension superficielle entre le liquide et le solide. $Y(S)$ est fonction du degré de saturation S .

Le terme dans le dénominateur peut être interprété comme le rayon moyen des pores :

$$\bar{R} = \sqrt{\frac{k_{sat}}{\epsilon}} \quad \text{Eq. 1.16}$$

ϵ est la fraction volumique de pores dans l'agglomérat. Ce volume (figure 1.10A) est composé par une fraction de micropores (ϵ_s) et une fraction de macropores (ϵ_L), tous les deux liés par l'expression :

$$\epsilon = \epsilon_s + \epsilon_L \quad \text{Eq. 1.17}$$

$Y(S)$ inclut la distribution de pores remplis ou non et dépend légèrement de la saturation S . Finalement, par combinaison des différentes équations, il vient :

$$C \cdot t = 2X^3 - 3X^2 + 1 \quad \text{Eq. 1.18}$$

Cette constante C peut être calculée comme :

$$C = \frac{6\sqrt{k_{sat}}\epsilon\gamma_{SL} \cos \theta}{a^2\eta} S^n Y(S) \quad \text{Eq. 1.19}$$

ou en incluant le diamètre moyen des pores \bar{R} :

$$C = \frac{6\bar{R}\epsilon\gamma_{SL} \cos \theta}{a^2\eta} S^n Y(S) \quad \text{Eq. 1.20}$$

L'effet stérique ou le phénomène d'exclusion par la taille, fait varier la valeur de la constante C en fonction de la taille des molécules qui s'infiltreront dans les pores. Pour les liquides de masse molaire élevée avec une viscosité η_L , le volume de pores disponibles est limité. En effet, le fluide avance vers le centre des agglomérats à travers des macropores entre

les agrégats et laisse de côté le volume des micropores (figure 1.10B). Les micropores n'interviennent donc pas dans ce phénomène. Le volume des macropores disponible déjà infiltrés est toujours saturé, $S=1$, l'air est conduit à travers les agrégats et le diamètre moyen des pores correspond donc au diamètre des macropores qui ne diffère pas beaucoup du diamètre moyen. Y peut être considérée comme constante, la dernière équation devient :

$$C_L = \frac{6\bar{R}\epsilon\gamma_{SL} \cos\theta}{a^2\eta_L} Y \quad \text{Eq. 1.21}$$

Dans le cas des fluides de masse molaire faible et viscosité η_s , l'ensemble du volume poreux est accessible. La matrice va ainsi pénétrer les micropores et les macropores. Ce processus avait été décrit par Yamada comme infiltration et évacuation de l'air dans des macropores suivi par une saturation plus difficile des micropores à cause de l'air piégé. Le fluide requis pour saturer le volume des micropores ralentit la circulation vers l'intérieur de l'agglomérat et la saturation est réduite à $S=\epsilon_L/\epsilon$ dans l'équation 1.14 (figure 1.10C). L'équation 1.20 peut être maintenant écrite comme :

$$C_s = \frac{6\bar{R}\epsilon\gamma_{SL} \cos\theta}{a^2\eta_s} \left(\frac{\epsilon_L}{\epsilon}\right)^n Y \quad \text{Eq. 1.22}$$

Si $n=4$, ceci indique approximativement que pour les polymères étudiés dans notre projet (tableau 1.2), l'effet du rapport de viscosité sur le temps nécessaire pour l'infiltration jusqu'à un point donné sera complètement compensé si le rapport entre le volume de macropores et le volume total disponible pour l'infiltration (macro + micropores) est inférieur à 38%. En dessous de cette valeur, le fluide le moins visqueux avec une masse molaire inférieure progresse plus lentement vers l'intérieur des agglomérats qu'une matrice plus visqueuse ayant une masse molaire plus importante.

La figure 1.11, présente une simulation de la cinétique d'infiltration décrite par les équations précédentes pour différentes valeurs de ϵ_L/ϵ , dans le cas d'une matrice visqueuse η_L et dans le cas d'une matrice peu visqueuse η_s . L'effet du phénomène d'exclusion stérique peut être clairement observé. Dans le cas d'une matrice peu visqueuse, avec 25% de macropores la cinétique d'infiltration est plus lente que dans avec la même matrice mais en présence de plus de macropores. La matrice pénètre les macropores et la distance pénétrée est plus importante. La valeur de 25% correspond à une majorité de micropores et donc la cinétique d'infiltration est ralentie, la matrice remplit tout le volume. Avec 50% des micropores, la cinétique est plus rapide car seule une partie du volume total est rempli, l'avancement est plus rapide à travers

les macropores. Dans le cas d'une matrice très visqueuse, on attendrait à que cette matrice s'infiltrer plus lentement, cependant, cette matrice peut infiltrer que les macropores, et de ce fait, la cinétique d'infiltration peu être plus rapide que dans le cas d'une matrice peu visqueuse. L'avancement est plus rapide à travers les macropores. Outre les viscosités des polymères utilisées dans cette étude, les valeurs choisies pour les différentes constantes de cette simulation sont les suivantes : $a=10\ \mu\text{m}$, $R=100\ \text{nm}$, $\gamma_{\text{SL}}=20\text{mN/m}$, $\epsilon=0.5$, $n=4$, $\cos\theta=0.98$ et $Y=0.2$.

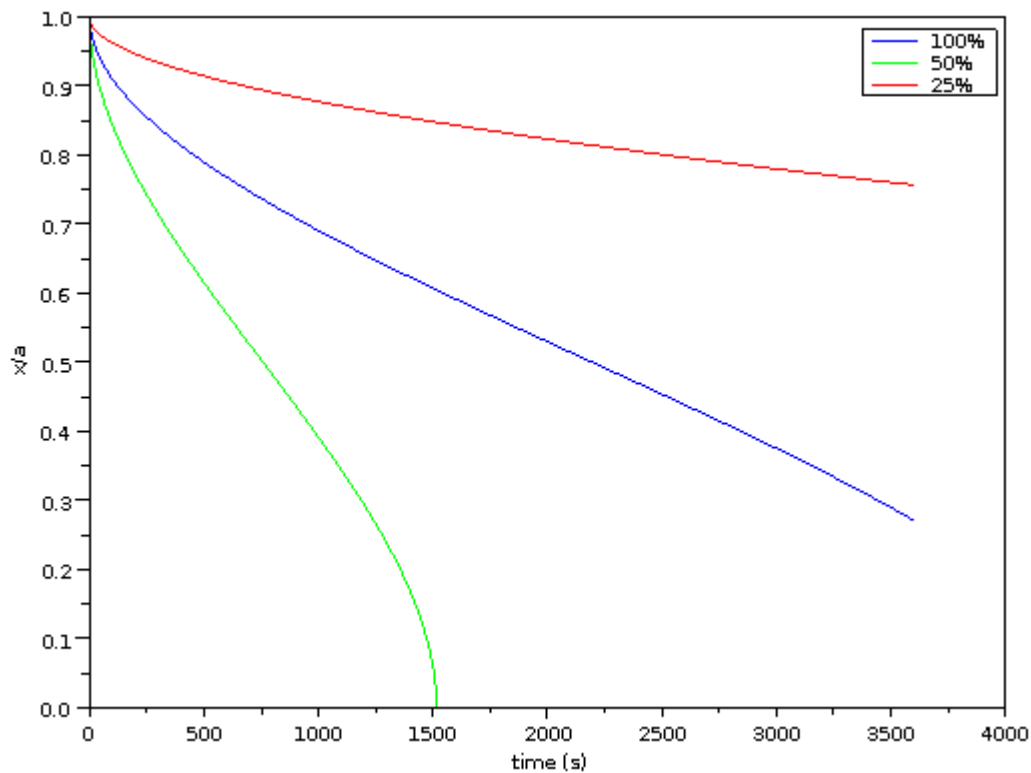


Figure 1. 11: Valeurs calculées du processus d'infiltration en fonction du temps.
L'encart indique les valeurs de ϵ_L/ϵ

Ce modèle permet d'expliquer le phénomène d'infiltration observé dans notre système. C'est la bimodalité des pores qui favorise l'infiltration de la matrice la plus visqueuse. Cette infiltration aura des effets sur la dispersion des charges dans chacune des matrices.

3.2 Les mécanismes élémentaires de dispersion

L'objectif de cette partie de l'étude est d'identifier les mécanismes de dispersion élémentaires de l'hydroxyde de magnésium dans une matrice poly(éthylène-co-octène) en fonction de la viscosité du milieu. L'étude en milieu dilué sera par la suite extrapolée au milieu concentré. La cinétique d'érosion et la contrainte critique de rupture sont étudiées. L'analyse de l'influence de la rhéologie de la matrice est primordiale.

3.2.1 Les mécanismes identifiés : Erosion et Rupture

Deux mécanismes de dispersion ont été identifiés au cours des expériences réalisées : l'érosion et la rupture. L'érosion apparaît pour des contraintes inférieures à celle de la rupture. Elle est caractérisée par le détachement de petites particules de l'agglomérat principal. Il existe une contrainte critique d'érosion mais sa valeur pour le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est très basse, le phénomène d'érosion apparaît donc presque instantanément. Le mécanisme de rupture apparaît lorsque la contrainte critique de rupture est atteinte. Dans le système étudié, la rupture est de type désintégration ou "splitting". Ce type de rupture résulte de la déformation de l'agglomérat dont la structure interne est rompue avec pour résultat un nuage de petites particules d'hydroxyde de magnésium qui finissent par se distribuer dans la matrice. La rupture produit de petits fragments de charge autant avec la matrice PEOHV qu'avec PEOBV. Le mécanisme de dispersion dépend de la vitesse de cisaillement appliquée et surtout de la viscosité de la matrice. Ces deux paramètres vont définir la contrainte appliquée. Lorsqu'on disperse les agglomérats d'hydroxyde de magnésium dans la matrice PEOBV, l'augmentation de la vitesse de cisaillement donne comme résultat l'érosion de l'agglomérat, avec des petites particules qui se détachent. Si la vitesse de cisaillement est encore augmentée, une rupture de l'agglomérat se produit. En revanche, si cette expérience est réalisée avec la matrice la plus visqueuse, l'érosion n'apparaît pas toujours et dans certains cas elle est moins visible que dans PEOBV. Souvent c'est le mécanisme de rupture qui apparaît dès le début. En effet, même à très basses vitesses de cisaillement, la viscosité de la matrice est si élevée que la contrainte critique à la rupture est tout de suite atteinte. De plus, l'infiltration de la matrice PEOHV augmente la cohésion des particules et diminue l'érosion.

Les figures 1.12 et 1.13 montrent deux exemples de mécanisme d'érosion dans la matrice PEOBV. Dans les deux cas la vitesse de cisaillement était maintenue constante à une valeur comprise entre 8 et 9s^{-1} . Des expériences de type A (Figure 1.5) ont été réalisées.

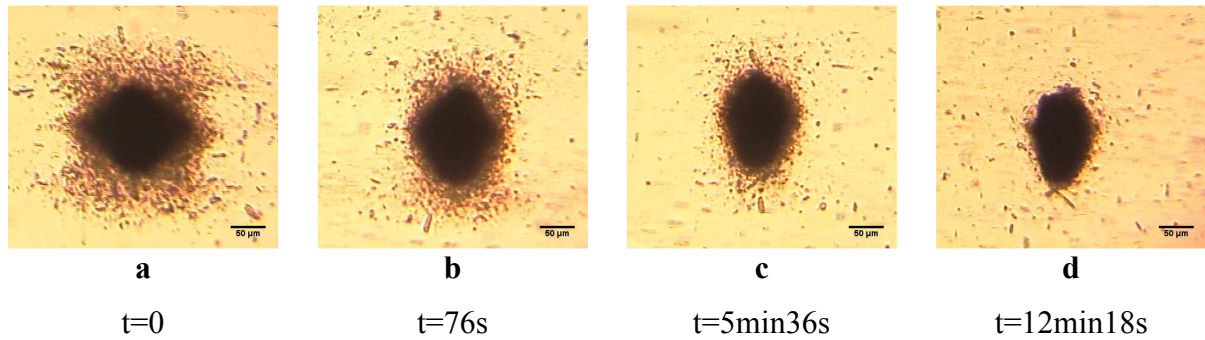


Figure 1.12 : Mécanisme d'érosion observé dans la dispersion d'un agglomérat dans la matrice PEOBV.
Taux de cisaillement $8-9s^{-1}$.

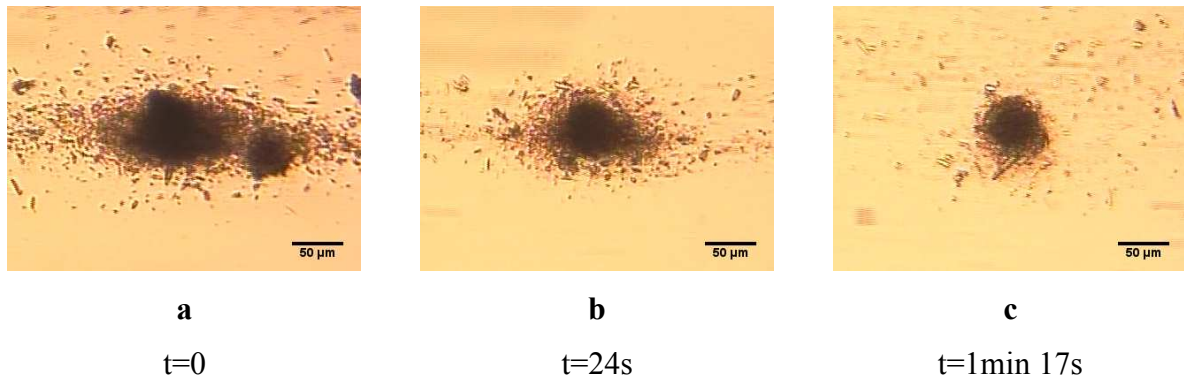


Figure 1.13 : Mécanisme d'érosion observé dans la dispersion d'un agglomérat dans la matrice PEOBV.
Taux de cisaillement $8-9s^{-1}$.

Les figures 1.14 et 1.15 montrent des exemples de particules qui subissent un mécanisme de rupture avec chaque matrice. Le temps nécessaire pour la rupture ainsi que la vitesse de cisaillement sont indiqués.

Une rupture plus abrupte est observée dans la matrice la moins visqueuse qui donne comme résultat des petites particules (Figure 1.14e). Dans la matrice la plus visqueuse (Figure 1.15) la particule se déforme de manière ductile. Une fois la contrainte critique de rupture atteinte, le temps nécessaire pour casser complètement l'agglomérat est plus long que dans le cas de la matrice la moins visqueuse. La cohésion dans l'agglomérat est plus grande dans la matrice la plus visqueuse, du fait de l'infiltration plus grande. A la fin il reste des fragments plus grands (Figure 1.15e).

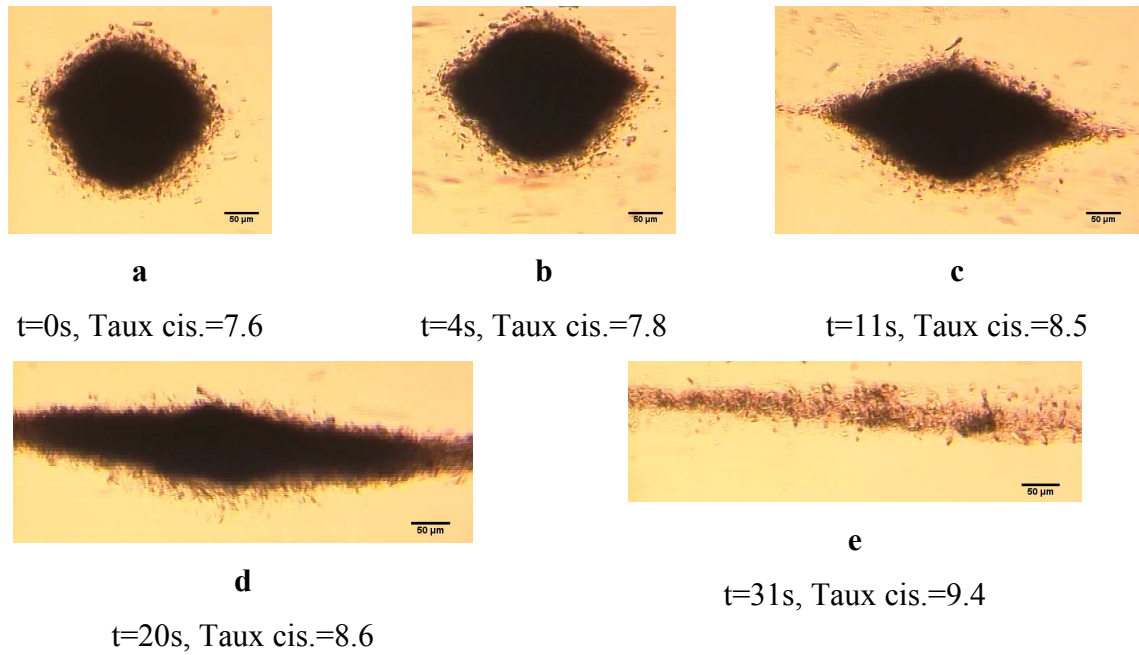
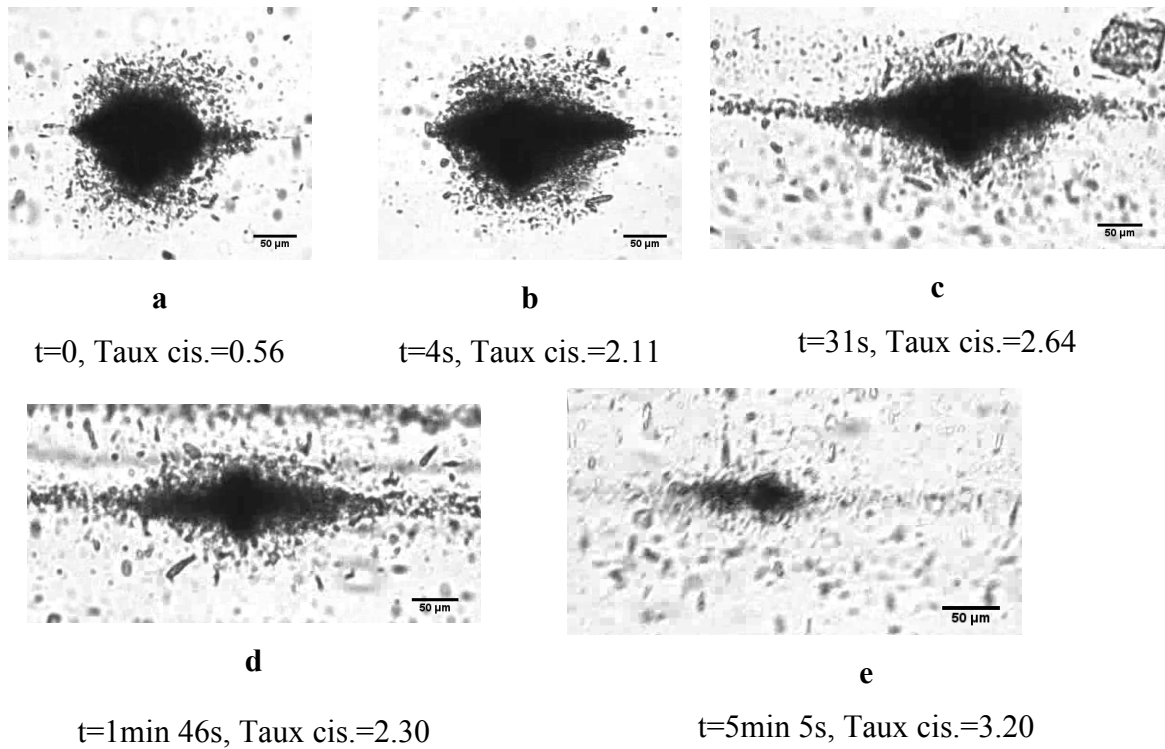


Figure 1.14 : Exemple de rupture d'un agglomérat dans la matrice PEOBV.

Figure 1.15: Exemple de rupture d'un agglomérat de $Mg(OH)_2$ dans la matrice PEOHV.

Pour une même contrainte, plus la viscosité de la matrice est élevée, plus la vitesse de cisaillement nécessaire pour l'atteindre est faible. Donc, pour la même contrainte critique, si la vitesse de cisaillement est inférieure, le temps pour arriver à cette déformation critique sera

supérieur. Cela explique également le fait que les agglomérats cassent moins franchement en PEOHV qu'en PEOBV.

Par la suite, chacun des mécanismes est étudié plus en détail. Concernant le mécanisme d'érosion, étant donné que les manipulations ont été réalisées au même taux de cisaillement, l'étude de la cinétique d'érosion a été réalisée. Pour le mécanisme de rupture, la contrainte critique est fonction de la taille initiale des particules et de la matrice.

3.3 Cinétique d'érosion

Cette partie concerne l'étude de la cinétique d'érosion pour les particules dispersées en PEOBV uniquement. La taille des particules est mesurée au cours de l'expérience à partir des images capturées. La surface de la particule est mesurée avec le logiciel d'analyse d'image ImageJ et le rayon équivalent pour une particule sphérique est calculé. La figure 1.16 montre la variation de la taille en fonction du temps. Le rapport entre le rayon à chaque instant et le rayon initial (R/R_0) est représenté en fonction du temps t^* qui est le produit du temps et de la vitesse de cisaillement. Quatre expériences sont représentées et il faut noter que la taille initiale des particules est différente. Cela permet d'étudier l'influence de la taille initiale sur la cinétique d'érosion.

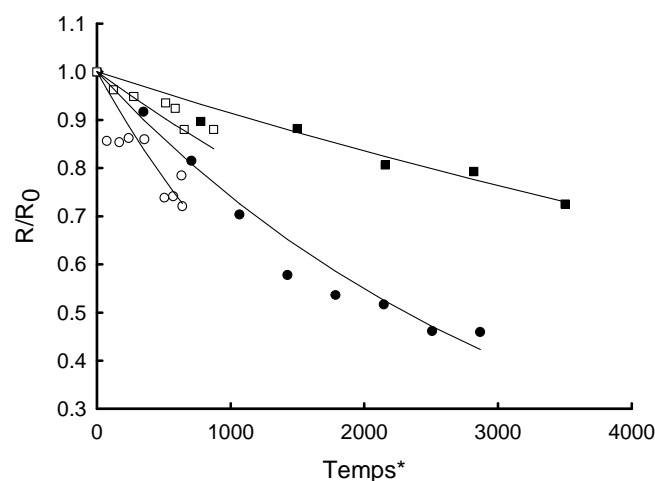


Figure 1.16 : Variation de la taille des particules en fonction de la quantité de déformation. $\circ R_0=40.3$, $\bullet R_0=48.9$, $\square R_0=62.9$, $\blacksquare R_0=70.6$

Au début, le phénomène d'érosion est important (figure 1.12a, 1.12b, figure 1.13a), de nombreuses particules sont arrachées de l'agglomérat. La taille de l'agglomérat diminue au cours du temps, ainsi que le nombre de particules arrachées. Ceci est dû, entre autres, au fait

que les agglomérats n'ont pas une cohésion homogène. La couche extérieure est moins cohésive que le noyau de l'agglomérat. De plus, les forces hydrodynamiques diminuent avec le rayon de l'agglomérat. La figure 1.16, permet également d'affirmer que la cinétique d'érosion suit une loi de type logarithmique telle que proposée par Rwei (équation 1.9). L'érosion des agglomérats peut être décrite par cette équation réécrite comme :

$$\frac{R}{R_0} = e^{-K t^*} \quad \text{Eq. 1.23}$$

avec $t^* = \dot{\gamma} \cdot t = \gamma$

A partir des courbes, le rayon initial théorique $R_{0\text{theo}}$ est déduit. Celui-ci peut être utilisé pour corriger la valeur de R_0 obtenue à partir des images. La valeur de la constante de la vitesse d'érosion, K , est différente d'un agglomérat à l'autre, démontrant une distribution de la cohésion des particules (Tableau 1.3). Les particules les plus petites ont en général une constante K plus importante.

Tableau 1.3 : Rayon initial des particules à partir des mesures expérimentales (R_0) et à partir des courbes de la figure ($R_{0\text{theo}}$). Les valeurs de la constante K sont également obtenues à partir des courbes.

$R_{0\text{exp}}$ (μm)	$R_{0\text{theo}}$ (μm)	K ($\times 10^{-4}$)
70.6	69.6	0.9
62.9	62.3	2
48.9	49.5	3
40.3	37.7	5

La figure 1.17 montre la cinétique suivie aux premiers instants de l'érosion.

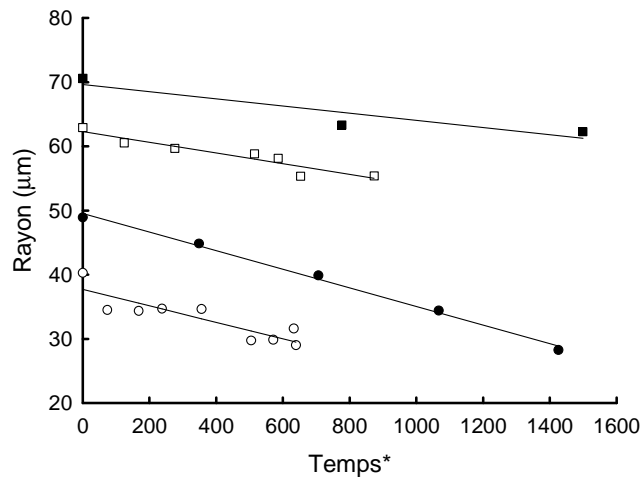


Figure 1.17 : Variation du rayon des particules au cours du temps pendant le tout début du phénomène d'érosion.

Pour des temps d'érosion courts, la diminution de la taille des agglomérats peut être prédite par l'équation 1.23 réécrite comme :

$$R(t) = R_0 (1 - K_i t^*) \quad \text{Eq. 1.24}$$

K_i est la constante cinétique K au début de l'érosion à une vitesse de cisaillement donnée. L'équation 1.24 peut aussi être exprimée de la manière suivante :

$$R(t) = R_0 - K' t^* \quad \text{Eq. 1.25}$$

avec $K' = K_i R_0$

Dans le tableau 1.4 les valeurs de la constante K' ainsi que de la constante K_i sont montrées.

Tableau 1.4 : Valeurs obtenues des courbes tracées dans la figure 1.17.

$R_{0\text{theo}}$ (µm)	K' ($\times 10^{-4}$)	K_i (µm $^{-1}$) ($\times 10^{-4}$)
69.6	93	1.3
62.3	83	1.3
48.9	136	2.6
37.7	128	3.4

La figure 1.18 présente l'influence de la taille initiale sur la cinétique d'érosion à partir des données des tableaux 1.3 et 1.4.

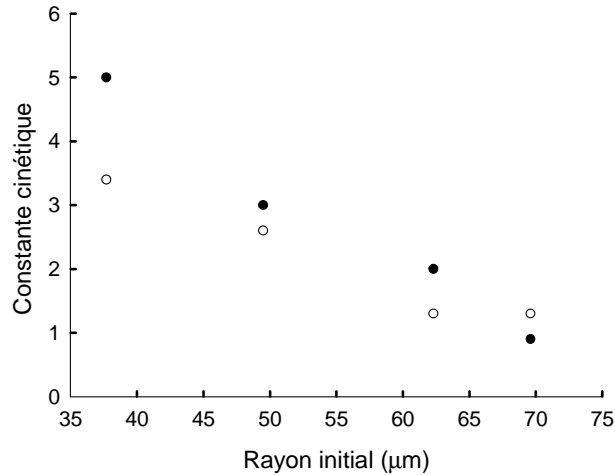


Figure 1.18 : Influence de la taille initiale des particules sur la cinétique d'érosion (● K et ○ K_i).

Le rayon initial choisi pour les calculs est celui obtenu à partir des courbes dans la figure 1.16. En effet, il est difficile de déterminer le rayon initial lorsqu'une particule commence à s'éroder. Les constantes cinétiques K et K_i ne dépendent en théorie pas du rayon initial R₀ mais K_i est clairement moins dépendante que K. Au cours des premiers instants, il est observé que même si les agglomérats montrent une cohésion hétérogène, la cinétique d'érosion dépend moins de la taille initiale des particules. D'après la figure 1.17, pour des temps d'érosion courts, la cinétique d'érosion est la même indépendamment de la taille initiale de l'agglomérat. Pour des agglomérats non cisailés, la cohésion est donc approximativement la même, avec l'intérieur des agglomérats généralement plus cohésif que la couche externe.

3.4 Contrainte critique de rupture

Le mécanisme de rupture a été identifié dans les deux matrices PEOBV et PEOHV, ce mécanisme apparaît lorsque la valeur de contrainte critique est atteinte. En considérant que les agglomérats ont les mêmes caractéristiques (même composition, densité, cohésion et structure), la même contrainte critique indépendamment de la matrice utilisée, pour une même taille d'agglomérat, devrait être observée.

La figure 1.19 présente la contrainte critique en fonction de la taille de l'agglomérat avec chaque matrice. Au cours d'une manipulation dans laquelle la contrainte est augmentée progressivement, la contrainte critique est considérée comme la contrainte à laquelle la particule commence à se déformer. En effet la déformation implique une rupture de la structure interne de l'agglomérat ou de la cohésion entre agrégats. La charge étant d'origine naturelle, les agglomérats présentent une structure plus ou moins cohésive. Ces différences sont représentées sur les barres d'erreurs dans le graphique de la figure 1.19.

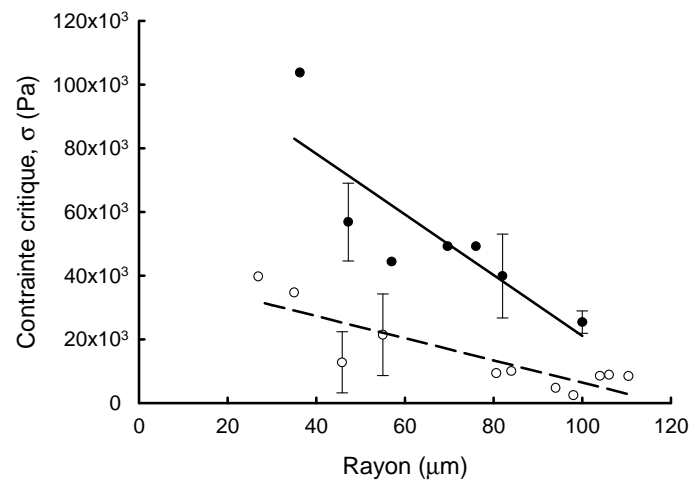


Figure 1.19 : Contrainte critique de rupture en fonction de la taille initiale des agglomérats. (● PEOHV et ○ PEOBV).

Malgré les erreurs, une tendance nette peut être observée. La contrainte critique de rupture est supérieure pour les agglomérats de petites tailles. La contrainte critique nécessaire pour casser les agglomérats d'hydroxyde dans la matrice PEOBV est inférieure à celle nécessaire dans le cas de PEOHV. Ceci est dû à l'infiltration de la matrice la plus visqueuse qui augmente la cohésion de l'agglomérat. Un critère plus adapté pourrait être l'énergie critique, qui tiendrait compte de l'influence de la déformation avec le travail exprimé comme :

$$W = \tau \cdot \gamma \quad \text{Eq. 1.26}$$

Idéalement la déformation de la particule devrait être mesurée avant la rupture finale. Néanmoins cette mesure n'est techniquement pas réalisable. En effet, une fois déformé, l'agglomérat n'entre pas totalement dans le champ de vision de la caméra.

4. Conclusions

L'étude du mécanisme de dispersion élémentaire a été effectuée dans un rhéomètre optique contrarotatif à 140°C. Une étude de l'infiltration a été réalisée dans un microscope optique couplé à un rhéomètre Anton Paar à 140°C pour observer l'influence de la viscosité.

L'analyse de l'infiltration montre une infiltration nette de la matrice la plus visqueuse qui n'est pas observée dans la matrice de viscosité inférieure. Ce comportement est justifié par une distribution bimodale de la taille des pores présents dans l'agglomérat, micropores à la surface des agrégats et macropores entre les agrégats. Les copolymères objet de l'étude ont des viscosités très différentes mais aussi une structure différente. La pénétration de la matrice va être gérée par la taille des pores et la structure des chaînes macromoléculaires.

Deux mécanismes de dispersion ont été identifiés : l'érosion et la rupture. La matrice la moins visqueuse présente les deux mécanismes. La rupture est généralement accompagnée d'érosion. Une étude de la cinétique d'érosion a été réalisée sur la matrice la moins visqueuse. L'équation logarithmique de Rwei est celle qui représente le mieux la cinétique d'érosion. Les particules s'érodent plus rapidement au début puis l'érosion ralentit. La cinétique d'érosion à temps court a été analysée et l'indépendance de la vitesse d'érosion par rapport à la taille initiale est observée. Les agglomérats ont donc, une structure formée par une couche externe qui s'érode plus facilement que le cœur de l'agglomérat plus cohésif.

Dans la matrice la plus visqueuse seule le mécanisme de rupture a été observé. En effet l'érosion est très faible et la rupture apparaît dès le début. La contrainte dans ce matériau est très élevée dès le début du cisaillement à faible gradient de vitesse.

La contrainte critique de rupture a été étudiée pour les deux matrices pour des agglomérats de différentes tailles. La contrainte critique est supérieure pour des agglomérats plus petits. L'effet de l'infiltration se traduit par une contrainte critique plus importante dans le cas de la matrice la plus visqueuse pour des agglomérats de même taille.

Références

[AST 03] Astruc M., Vervoort S., Novatin M. O., Coupez T., de Puydt Y., Navard P., Peuvrel-Disdier E. – Experimental and numerical study of the motion and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow – *Rheologica Acta*, 2003, Vol. 42, 5, 421-431

[AST 04] Astruc M., Collin V., Rusch S., Navard P., Peuvrel-Disdier E. - Infiltration of uncured elastomers into silica agglomerates - *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, Vol. 91, 5, 3292-3300

[BAG 74] Bagster D.F., Tomi D. - The stresses within a sphere in simple flow fields- *Chemical Engineering Science*, 1974, 29, 1773-1783

[BOH 94] Bohin F., Manas-Zloczower I. Feke D.L. - Penetration of silicone polymers into silica agglomerates and its influence on dispersion mechanism - *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, 67, 602-609

[COL 04] Collin V., *Etude rheo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, 2004, Sophia Antipolis : Ecole de mines de Paris

[COL 05] Collin V., Peuvrel-Disdier E. - Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix - *Elastomery*, 2005, 9, 9-15

[DIZ 76] Dizon E.S. - Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties - *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, 49, 12-27

[HOL 88] Holloway L.R. - Application of magnesium hydroxide as a flame retardant and smoke suppressant in elastomers - *Rubber Chemistry and Technology*, 1988, 61, 186-193

[HOR 92] Horwatt S.W., Manas-Zloczower I., Feke D.L. - Dispersion behavior of heterogeneous agglomerates at supercritical stresses - *Chemical Engineering Science*, 1992, 47, 1849-1855

[HOR 96] Hornsby P.R., Mthupha A. - Analysis of fire retardancy in magnesium hydroxide filled polypropylene composites *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1996, 25, 347-355

- [**KAO 75**] Kao S.V., Mason S.G. - Dispersion of particles by shear - *Nature*, 1975, 253, 619-621
- [**KEL 62**] McKelvey J. M., *Polymer Processing*, John Wiley, New York, 1962, 326-332
- [**KIM 03**] Kim S. - Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene - *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, 41, 936-944
- [**LI 97**] Li Q., Feke D. L., Manas-Zloczower I. - Comparison of stability and dispersion characteristics of organic pigment agglomerates - *Powder Technology*, 1997, 92, 1, 17-24
- [**PAN 82**] Pandya J.D., Spielman L.A. - Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy - *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, 90 (2), 517-531
- [**POM 03**] Pomchaitaward C., Manas-Zloczower I., Feke D. L. - Investigation of the dispersion of carbon black agglomerates of various sizes in simple-shear flows - *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 1859-1865
- [**POW 82**] Powel R.L., Mason S.G. - Dispersion by laminar flow - *AIChE Journal*, 1982, 28 (2), 286-293
- [**ROU 08**] Roux C., Caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, 2008, Sophia Antipolis : Ecole de mines de Paris
- [**RUM 62**] Rumpf H., *Agglomeration*, W.a. Knepper Edition, New York, 1962, 379-417
- [**RWE 91**] Rwei S.P., Manas-Zloczower I., Feke D.L. - Characterization of agglomerate dispersion by erosion in simple shear flows - *Polymer engineering and Science*, 1991, 31 (8), 558-562
- [**RWE 01**] Rwei S.P., Manas-Zloczower I., Feke D.L. - Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows - *Polymer engineering and Science*, 1990, 30, 701-706
- [**SEY 00**] Seyvet O., Navard P. - Collision-induced dispersion of agglomerate suspensions in a shear flow - *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78, 1130-1133

[SEY 01] Seyvet O., Navard P. - In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates - *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80, 1627-1629

[TAD 06] Tadmor Z., Gogos C. G., *Principles of polymer processing*, Wiley Interscience, New Jersey, 2006, 348-399

[TRI 01] Trinkle S., Friedrich C. - Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers - *Rheologica Acta*, 2001, 40, 322-328

[TRI 02] Trinkle S., Walter P., Friedrich C. - Van Gorp-Palmen Plot II: classification of long chain branched polymers by their topology - *Rheologica Acta*, 2002, 41, 103-113

[YAM 98] Yamada H., Manas-Zloczower I., Feke D. L. - The influence of matrix viscosity and interfacial properties on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates - *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71, 1-16

[YAM 98b] Yamada H., Manas-Zloczower I., Feke D. L. - Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates - *Chemical Engineering Science*, 1998, 53, 1963-1972

Chapitre 2 : Mécanisme global de dispersion

Résumé

La résistance au feu des polyoléfines peut être améliorée par l'ajout d'hydroxyde de magnésium. Cependant de forts taux de charge doivent être ajoutés pour obtenir une amélioration significative des propriétés de résistance au feu.

Ce chapitre concerne l'étude de la dispersion de forts taux de $Mg(OH)_2$ dans deux matrices de viscosités très différentes. L'objectif est de caractériser l'état de dispersion dans chaque matrice et les paramètres influençant l'état de dispersion.

La première partie du chapitre présente une étude bibliographique sur la dispersion de forts taux de charge ainsi que sur les techniques de caractérisation de l'état de dispersion.

Par la suite, la technique pour la réalisation de composites $Mg(OH)_2$ -copolymère sera présentée et les paramètres de mélangeage étudiés. Les techniques de caractérisation spécifiques utilisées seront également décrites.

L'influence de trois paramètres de mélangeage sera étudiée en mélangeur interne : le taux de charge, le temps de mélangeage et la vitesse de rotation des rotors.

Sommaire

1. Bibliographie sur l'étude du mécanisme global de dispersion.....	63
1.1 Généralités sur la dispersion de fort taux de charges.....	63
1.2 Caractérisation de l'état de dispersion de composites à forte teneur en charge.....	65
1.2.1 Microscopie électronique à balayage MEB-EDX.....	66
1.2.2 Tests mécaniques.....	68
1.2.3 Cristallisation des polymères chargés.....	71
1.2.4 Dimension fractale.....	72
1.2.5 Tests de résistance au feu.....	75
1.2.6 Rhéométrie dynamique à l'état fondu.....	76
2. Protocoles expérimentaux.....	76
2.1 Procédé de mélangeage.....	76
2.2 Microscopie électronique à balayage couplé rayons X MEB-EDX.....	78
2.3 Etude de la dimension fractale.....	79
2.4 Calorimètre différentiel à balayage.....	79
2.5 Tests mécaniques de traction.....	80
2.6 Cône calorimétrie.....	81
3. Résultats et discussion.....	82
3.1 Visualisation des états de dispersion.....	82
3.1.1 Influence du taux de charge, influence de la viscosité de la matrice.....	82
3.1.2 Influence du temps de mélangeage.....	87
3.1.3 Influence de la vitesse de cisaillement.....	93
3.1.4 Conclusions sur l'étude de la dispersion par microscopie MEB-EDX.....	100
3.2 Analyse de la dispersion par dimension fractale.....	100
3.2.1 Influence du taux de charge.....	100
3.2.2 Influence du temps de mélangeage.....	104
3.2.3 Influence de la vitesse de rotation des rotors.....	105
3.2.4 Conclusions sur l'analyse fractale de l'état de dispersion.....	110
3.3 Influence de la dispersion sur la cristallinité des composites.....	110
3.3.1 Influence du taux de charge.....	111
3.3.2 Influence de la vitesse de cisaillement.....	112
3.3.3 Conclusions sur l'effet de l'état de dispersion sur la cristallisation.....	114
3.4 Dispersion et propriétés mécaniques en traction.....	115
3.4.1 Influence du taux de charge.....	115
3.4.2 Influence du temps de mélangeage.....	121
3.4.3 Influence de la vitesse de cisaillement.....	122
3.4.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites.....	123
3.5 Influence de la dispersion sur les propriétés de résistance au feu du matériau.....	124
4. Bilan sur la caractérisation du mécanisme global de dispersion et sur l'influence des paramètres étudiés.....	130

Cette partie de l'étude concerne l'analyse de l'acte global de mélangeage et est focalisée sur l'étude de la dispersion pour des taux de charge de 10% jusqu'à 60% en masse d'hydroxyde de magnésium.

Lors du procédé de mélangeage, plusieurs paramètres sont décisifs pour obtenir une bonne dispersion, en particulier : la rhéologie de la matrice, la température, le temps de mélangeage et la vitesse de cisaillement. L'influence de ces paramètres sur la qualité de la dispersion doit être étudiée afin d'améliorer le procédé de mélangeage. Cependant, il n'est pas simple de caractériser de si forts taux de charge. Ce chapitre vise à identifier les techniques de caractérisation de l'état de dispersion les plus adaptées au système objet de l'étude.

1. Bibliographie sur l'étude du mécanisme global de dispersion

1.1 Généralités sur la dispersion de fort taux de charges

Le mécanisme global de dispersion concerne l'étude de la dispersion de forts taux de charge, (à partir de 10% en masse). Cette partie de l'étude aborde des systèmes concentrés en charge qui ne peuvent pas être observés avec les instruments utilisés pour l'étude du mécanisme élémentaire.

Le mécanisme global de dispersion est influencé par les propriétés de la charge (morphologie, taille) et de la matrice (viscosité, structure chimique), par la quantité de charge et par le procédé de mélangeage (conditions de mélangeage) [COT 84]. Le facteur de forme, la taille des particules et l'utilisation d'agents de couplage jouent également un rôle capital dans la dispersion. Dans le cas de particules avec un fort facteur de forme des phénomènes d'orientation de charges seront rencontrés [BAF 03].

L'introduction de charges minérales dans une matrice polymère est nécessaire pour améliorer des propriétés du matériau ou en donner de nouvelles, cette technique permet également de réduire les coûts. Pour ces raisons, des nombreuses études concernant la dispersion de charges sont trouvées dans la littérature. Pour de faibles quantités de charge, la caractérisation de la dispersion est simple et la mise en œuvre ne présente généralement pas de difficultés supplémentaires.

La situation est plus complexe pour des forts taux de charge, qui vont rendre difficile le procédé de mise en œuvre du matériau ainsi que la caractérisation de la dispersion des particules minérales. Une mauvaise dispersion va altérer les propriétés mécaniques comme l'allongement, les agglomérats devenant des amorces de rupture.

A l'échelle du laboratoire, le mélangeur interne est souvent l'appareil utilisé pour étudier la dispersion de charges. Des nombreuses études ont été réalisées sur la dispersion de noir de carbone dans une matrice élastomère en utilisant un mélangeur interne [FRE 79], [HES 84], [COT 84], [COT 85], [COR 92]. Les auteurs ont identifié les paramètres qui jouent un rôle important dans l'état final de dispersion :

- le facteur de remplissage : des taux de remplissage trop élevés (10% de plus que le taux de remplissage optimal) donnent des mauvaises dispersions [DOL 80].
- le taux de charge. Un taux supérieur de charge provoque une augmentation de la viscosité et donc une contrainte plus importante.
- la morphologie de la charge, car une surface spécifique plus grande donne des vitesses de dispersion inférieures [COT 84].
- le temps de mélangeage : un temps de mélangeage plus long permettra une meilleure homogénéisation de l'état de dispersion.
- la vitesse de rotation des rotors : la contrainte appliquée augmente avec la vitesse de rotation des rotors.

Le procédé de dispersion d'une charge dans une matrice par mélangeur interne comporte trois étapes : incorporation, dispersion et distribution. Boonstra et Medalia [BOO 63] ont étudié le processus de dispersion de noir de carbone. Ils ont incorporé du noir de carbone dans un élastomère et récupéré l'échantillon peu après avoir commencé à mélanger. L'observation au microscope des échantillons montre que pendant l'incorporation de la charge, l'élastomère pénètre entre les agrégats. Au tout début du mélangeage, ils observent une augmentation de la viscosité liée à l'augmentation du volume rempli dans le mélangeur interne, ainsi qu'à l'élastomère absorbé sur les agglomérats. Pendant la phase dispersive du mélangeage, la viscosité diminue par rupture des agglomérats et diminution de la quantité d'élastomère absorbé. Dans cette étape, les interstices entre les agglomérats sont encore remplis d'air. Dans la deuxième étape, il y a dispersion et l'élastomère pénètre les interstices. L'homogénéisation du mélange a finalement lieu dans l'étape distributive. Le temps de mélangeage est donc un paramètre clé.

Dans le chapitre 1, il a été montré que si la contrainte appliquée est importante, des mécanismes de rupture apparaissent et l'érosion est plus rapide. La contrainte appliquée est fonction de la vitesse de rotation des rotors et de la viscosité de la matrice.

D'autres paramètres comme les propriétés de la charge et de la matrice peuvent être étudiés afin d'analyser son influence sur l'état de dispersion. Ainsi de nombreux auteurs se sont intéressés à l'utilisation d'agents de couplage pour améliorer l'état de dispersion [PUK 99] et de cette manière améliorer, dans le cas de l'utilisation de $Mg(OH)_2$, les propriétés mécaniques [HOR 95] et la résistance au feu [HUA 06]. Les agents de couplage vont faciliter ou promouvoir les interactions chimiques entre les charges et la matrice. En effet, ces composés vont se greffer sur les charges et vont augmenter les interactions avec la matrice. La dispersion sera améliorée puisque la charge et la matrice sont compatibles et la réagglomération de charges est évitée. Les agents de couplage sont généralement des acides gras ou des organo-silanes.

Dans cette étude, le choix de ne pas utiliser des agents de couplage a été fait. Le traitement des charges est un procédé compliqué difficilement reproductible à l'échelle du laboratoire. De plus, nous nous intéressons dans cette thèse aux mécanismes physiques de dispersion.

1.2 Caractérisation de l'état de dispersion de composites à forte teneur en charge

L'état de dispersion joue un rôle essentiel sur les propriétés du produit final. Des techniques de caractérisation de la dispersion de forts taux de $Mg(OH)_2$ doivent donc être trouvées. Dans la littérature les techniques les plus souvent utilisées pour caractériser la dispersion sont : la microscopie électronique à balayage MEB et en transmission TEM, la rhéométrie dynamique à l'état fondu, la rhéométrie capillaire, la microscopie optique et la diffraction de rayons X. La microscopie à force atomique AFM a été utilisée par Clément et al. pour l'analyse de l'état de dispersion de silice dans une matrice silicone [CLE 01].

La diffraction de rayons X est souvent la technique la plus utilisée dans le cas de charges lamellaires pour déterminer la distance interlamellaire et donc le niveau d'exfoliation et dispersion [PAS 04]. Cette technique n'est pas valable dans le cas de particules sans facteur de forme ou sphériques comme dans le cas présent.

D'autres techniques de caractérisation sont liées aux propriétés du produit final : les tests mécaniques, la résistance au feu dans le cas des charges retardatrices de feu et la corrélation cristallinité-état de dispersion.

Les techniques choisies dans ce travail sont décrites par la suite.

1.2.1 Microscopie électronique à balayage MEB-EDX

Cet appareil consiste en un faisceau d'électrons primaires qui balayent la surface d'un échantillon. En réponse, l'échantillon va émettre un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons Auger et rayons X. Ces particules vont apporter des informations sur la matière qui constitue l'échantillon, elles sont analysées par différents détecteurs qui vont reconstruire une image de la surface [JOU 07].

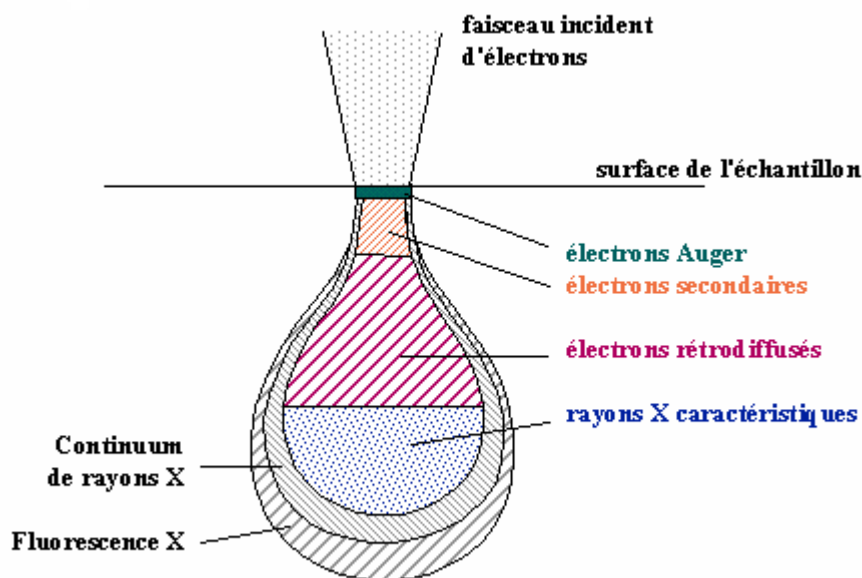


Figure 2.1 : Schéma de la poire d'interactions électrons-matière.

Les électrons secondaires sont des électrons peu liés à l'atome, de faible énergie (environ 50 eV). Il est facile de collecter un grand nombre de ces électrons et d'obtenir des images de bonne qualité avec une résolution de l'ordre de 40 Å pour un faisceau de 30 Å de diamètre. Etant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés, et ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui résultent de l'interaction des électrons primaires avec des noyaux d'atomes. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont une énergie relativement élevée (30KeV). Ils sont émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution sera de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome, la désexcitation se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique et de quantifier les différents atomes présents dans l'échantillon.

La figure 2.2 montre un exemple d'identification des éléments présents dans l'échantillon qui ne donne pas par contre des informations sur sa répartition dans l'échantillon.

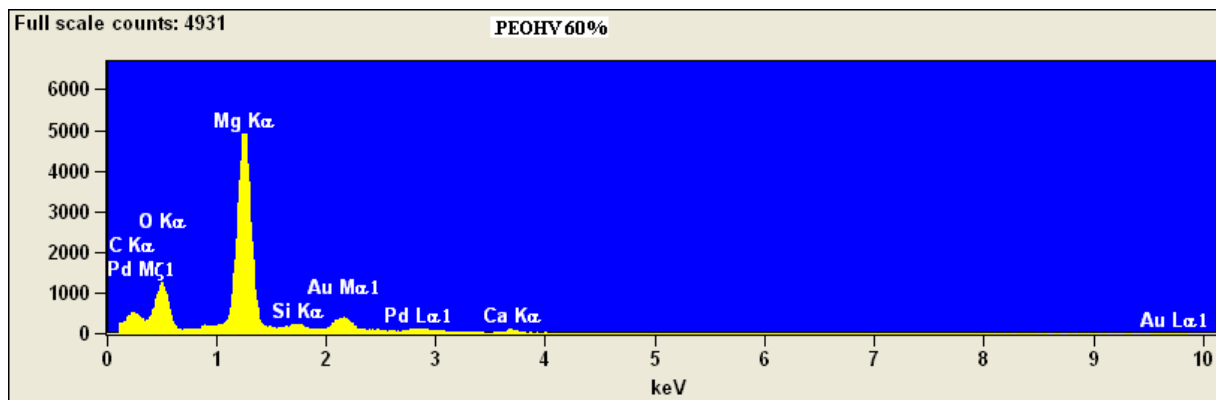


Figure 2.2 : Spectre des éléments présents dans un échantillon PEOHV chargé à 60%.

Cette technique appelée EDX (Energy Dispersive X-Ray) permet d'obtenir des cartographies de chaque élément, c'est-à-dire des images montrant la répartition de l'élément dans la surface de l'échantillon.

L'utilisation du détecteur d'électrons secondaires est recommandée si l'objectif est l'observation de la topographie de l'échantillon. Si l'objectif est de réaliser une étude de la répartition d'une charge, l'analyse d'image est impérative et pour cela, l'utilisation de cartographies réalisées avec le détecteur de rayons X est plus pertinente. En effet, les rugosités trouvées dans les images d'électrons secondaires et rétrodiffusés peuvent être considérées à tort comme des particules par le logiciel d'analyse d'image.

La préparation de l'échantillon est plus simple pour le MEB que pour le TEM. Une fracture à froid de l'échantillon est réalisée par trempe en azote liquide. Ensuite, une métallisation avec or-palladium est réalisée pour rendre l'échantillon conducteur. Finalement, des ponts d'argent

sont réalisés de chaque côté de l'échantillon pour évacuer l'excès d'électrons et limiter les effets de charge.

La microscopie électronique à balayage et en transmission sont sans aucun doute les techniques microscopiques les plus utilisées. Haworth et al. [HAW 00] utilisent la microscopie électronique à balayage pour détecter la présence d'agglomérats de $Mg(OH)_2$ dans une matrice de type polyoléfine. La microscopie électronique à balayage est utilisée par Pegel [PEG 08] pour l'analyse de l'état de dispersion et de la formation d'un réseau dans le cas de l'introduction de nanotubes de carbone dans le polycarbonate.

Le MEB couplé aux rayons X a été utilisée par Ess [ESS 84] pour l'étude de la dispersion de $CaCO_3$ dans le polypropylène dans des mélanges réalisés par extrusion biphase. Cette technique a été également utilisée pour observer la formation d'un réseau de charges dans les composites de céramiques dans une matrice de polyéthylène de très haute masse molaire [BOU 00].

Cette méthode a aussi été utilisée par Hermansson [HER 06] pour analyser la dispersion de $CaCO_3$ et de silicone dans un copolymère éthylène-acrylate. La microanalyse permet de réaliser indépendamment des cartographies de chaque produit.

Le MEB-EDX a été utilisé pour l'étude de la dispersion de $Mg(OH)_2$ dans des copolymères d'éthylène-vinyle-acétate [MIL 02].

1.2.2 Tests mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites contenant des petites particules de charge sont influencées par plusieurs facteurs : la taille, la forme et la quantité de charges, l'orientation des charges, les propriétés interfaciales, l'adhésion charge-matrice et les propriétés viscoélastiques de la matrice. Le comportement mécanique des composites est influencé par la présence d'agglomérats mais aussi par le nombre d'agglomérats [SUE 90]. Le degré de cristallisation, la dégradation de la matrice et la qualité de dispersion vont être également des facteurs qui influencent la dispersion.

Les propriétés mécaniques telles que la contrainte à la rupture, l'élongation à la rupture, le module de Young et la contrainte à la limite d'élasticité sont analysées pour caractériser les matériaux composites. La contrainte à la rupture et l'élongation à la rupture augmentent dans le cas d'une bonne dispersion. Le temps de mélangeage améliore la dispersion, et cela a été constaté par une amélioration de la contrainte à la rupture [LEE 95]. Le taux de charge augmente la contrainte à la limite élastique et diminue l'allongement à la rupture [ULU 00],

[VEL 98]. Une bonne dispersion réduit la taille des particules et augmente l'élongation à la rupture.

Trois modèles sont souvent utilisés pour prédire le module de Young en fonction du taux de charge. Nielsen modifie le modèle de Kerner [KER 56] et étudie le module de Young des matériaux chargés en introduisant le concept de compactage maximum [NIE 67]. Ils ont lié le module des composites au module de la matrice pure de la forme :

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + AB\phi}{1 - B\phi} \right) \quad \text{Eq. 2.1}$$

avec

$$A = \frac{7 - 5\nu_m}{8 - 10\nu_m} \quad \text{Eq. 2.2}$$

et

$$B = \frac{E_p/E_m - 1}{E_p/E_m + A} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Pour des particules sphériques dans une matrice de coefficient de poisson $\nu_m = 0.5$, le paramètre A vaut 1.5 mais cette valeur peut varier si les particules ne sont pas bien dispersées [OSM 05].

E_p , E_c et E_m sont les modules de Young de la charge du composite et de la matrice respectivement, ϕ est la fraction volumique de la charge.

Le modèle de Lewis-Nielsen [LEW 70] relie les modules de Young du composite et de la matrice en introduisant le concept de compactage maximum. Le volume de compactage maximum ϕ_{\max} est le rapport entre le volume réel d'une charge et son volume apparent ou théorique [OSM 05].

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + AB\phi}{1 - B\phi\phi} \right) \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\phi = 1 - \exp\left(\frac{-\phi}{1 - (\phi/\phi_{\max})}\right) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Le modèle d'Eilers Van Dijk [EIL 41] donne la relation :

$$\frac{E_c}{E_m} = \left\{ 1 + \frac{1.25\phi}{1 - V\phi} \right\}^2 \quad \text{Eq. 2.6}$$

V est le rapport entre le volume de sédimentation de la charge et le volume réel de la charge, $V = 1/\phi_{\max}$.

En ce qui concerne la contrainte à la limite d'élasticité, Nicolais et Narkis [NIC 71] ont développé un modèle de sphères bien dispersées de taille identique sans adhésion. Dans ce système la contrainte à la limite d'élasticité dans le composite peut être décrite comme :

$$\sigma_c = \sigma_m \left(1 - 1.21\phi^{2/3} \right) \quad \text{Eq. 2.7}$$

σ_m est la contrainte à la limite d'élasticité de la matrice pure.

La contrainte à la limite d'élasticité a été utilisée par Yin [YIN 05] pour étudier la dispersion de $Mg(OH)_2$ dans une matrice polypropylène/poly(éthylène-co-octène) avec le modèle de Turcsanyi et Pukansky [TUR 88] avec adhésion entre charge et matrice. Ce modèle donne l'expression suivante pour la contrainte à la limite d'élasticité pour le composite σ_c :

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \exp(B\phi) \quad \text{Eq. 2.8}$$

B est un paramètre empirique lié à l'adhésion, il dépend des interactions à l'interface, de la surface spécifique de la charge, des propriétés du polymère absorbé et de la matrice. Le paramètre B donne une information sur l'adhésion de la charge à la matrice, à partir des courbes de la contrainte relative en fonction de la fraction volumique. Une valeur de B importante indique plus d'adhésion entre charge et matrice.

L'élongation à la rupture d'un système chargé par rapport à un système non chargé a été modélisée par Nielsen [NIE 66] :

$$\epsilon_c/\epsilon_m = 1 - \phi^{1/3} \quad \text{Eq. 2.9}$$

ϵ_c et ϵ_m sont respectivement les valeurs d'élongation à la rupture pour le composite et pour la matrice pure. Par l'allure des courbes de l'élongation relative ϵ_c/ϵ_m en fonction du taux de charge, Nielsen détermine s'il y a adhésion. Nielsen cite deux modèles expliquant la variation de la contrainte à la limite d'élasticité avec le taux de charge : Kerner et Eilers-Van Dijk. Dans les deux modèles, la contrainte à la limite d'élasticité augmente avec le taux de charge.

La courbe d'Eilers-Van Dijck donne des valeurs plus importantes que celle de Kerner pour les composites très chargés.

1.2.3 Cristallisation des polymères chargés

La cristallisation de la matrice polymère dans des composites peut jouer un rôle important sur les propriétés mécaniques des composites [COO 98]. La structure des polymères cristallins est influencée par l'ajout de charges minérales. La structure des sphérolites, la taille et la cristallinité sont altérées par effet de nucléation [RIL 90]. Menczel [MEN 83] et Fujiyama [FUJ 91] ont observé une forte influence du talc sur la cristallisation de polypropylène, la température de cristallisation augmente avec la quantité de talc. Fisher [FIS 02] a observé que l'ajout de 50% en masse de billes de verre fait également augmenter la température de cristallisation du polypropylène. L'incrément de température de cristallisation est dû à une germination favorisée par la charge qui conduit aussi à la diminution de la taille des sphérolites. Dans certains cas, une augmentation de la nucléation augmente la dureté et réduit la résistance à l'impact [PUK 97].

Gelfer [GEL 02] a étudié la dispersion d'organoargiles dans des matrices poly(éthylène-co-vinyl acétate) EVA et poly(éthylène-co-acide méthacrylique) EMA. Ils ont étudié l'influence de l'introduction de charges sur la cristallinité des copolymères sans observer une variation significative de la température de cristallisation ou de l'enthalpie de cristallisation. Il attribue ces observations au fait que les copolymères de type EVA et EMA sont formés par des unités éthylène et des branchements longs et polaires. Dans ce type de copolymères, similaires aux copolymères éthylène-octène, ce sont les branchements plus longs que des méthyles qui sont exclus de la partie cristalline et qui contribuent à la phase amorphe. Dans ce type de copolymère, les unités éthylène forment la partie cristalline tandis que les branchements forment la partie amorphe. Les argiles vont interagir plus facilement avec les branchements polaires et seront donc confinés dans la partie amorphe n'influençant donc pas la partie cristalline.

L'effet de l'ajout de $Mg(OH)_2$ a été répertorié par plusieurs auteurs. Liauw et al. [LIA 95] ont identifié un effet nucléant de l'hydroxyde de magnésium (la température de cristallisation augmente). Trotignon [TRO 92] précise que c'est plutôt un effet de la structure de la charge et pas de la quantité de charge introduite. Cook [COO 98] indique également que la forme, lamellaire ou sphérique, de l'hydroxyde de magnésium joue également un rôle important.

La morphologie cristalline et le taux de cristallinité vont influencer les propriétés mécaniques et physiques des composites. Chen [CHE 09] a étudié l'effet de l'introduction de $Mg(OH)_2$ dans une matrice polypropylène. L'influence du taux de charge et du type d'agent de couplage sur la cristallisation, la fusion et la mise en œuvre ont été étudiés. Chen utilise la relation donnée par Xie [XIE 02] pour le calcul du taux de cristallinité en fonction du taux de charge.

$$X_C = \Delta H / (1 - \phi) \Delta H_{100} \quad \text{Eq. 2.10}$$

X_C est le degré de cristallinité des composites. ΔH est l'enthalpie de cristallisation, ϕ la fraction volumique de charge et ΔH_{100} est l'enthalpie du polymère 100% cristallin. Il note une diminution du taux de cristallinité avec le taux de charge.

Haworth [HAW 01] a étudié l'influence de différents agents de couplage utilisés pour l'hydroxyde de magnésium sur la cristallinité du polyéthylène. Les agents de couplage font varier la cristallinité des composites mais Haworth montre que, dans son cas, ces variations semblent ne pas influencer les propriétés mécaniques des composites.

1.2.4 Dimension fractale

L'observation de la structure d'un agglomérat d'hydroxyde de Magnésium (Figure 2.3) montre que les agglomérats présentent une structure fractale. Les notions développées dans ce domaine invitent à utiliser les concepts de dimension fractale pour la caractérisation de ces charges.

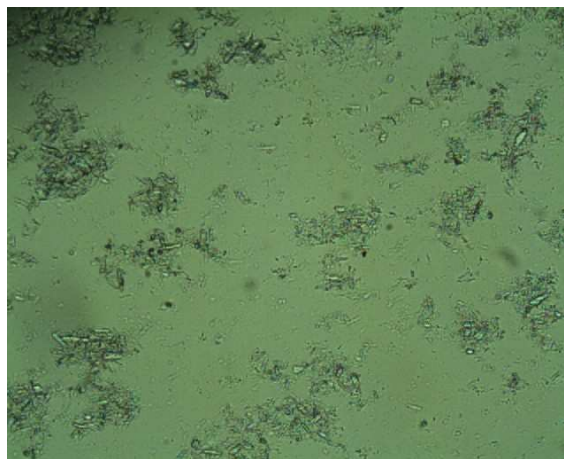


Figure 2.3 : Image obtenue par microscopie optique des agglomérats en PEOBV

Le monde des fractales a été étudié par Mandelbrot qui s'est intéressé à la régularité des objets géométriques. Il créa le concept fractal en 1975. Un objet possède une structure fractale s'il présente des structures, des irrégularités aux diverses échelles où on l'observe, du niveau macroscopique au niveau microscopique. Les fractales sont des motifs avec des échelles nonlinéaires. Dans les objets fractals, il y a un générateur ou objet qui se reproduit à chaque itération successive. Si N est le nombre de détails autosimilaires et ε l'échelle d'observation, ces deux quantités sont reliées par l'équation :

$$N = A\varepsilon^{-D_F} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Où D_F est la dimension fractale.

Ainsi un segment de longueur unité peut être divisé en 3 segments identiques de longueur trois fois plus petite

$$3 = \left(\frac{1}{3}\right)^{-1} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Donc la droite a une dimension non fractale de 1.

Un carré peut être divisé en 4 carrés identiques de côté $\frac{1}{2}$

$$4 = \left(\frac{1}{2}\right)^{-2} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Et le carré a pour dimension non fractale 2.

Un objet complexe vu sur une image bidimensionnelle aura une dimension dite fractale comprise entre 1 et 2.

Les structures fractales sont autosimilaires et leurs propriétés géométriques ne dépendent pas de l'échelle. La dimension fractale peut être utilisée pour mesurer et analyser la forme et les textures. Cependant, elle n'est pas utile pour caractériser des objets avec des propriétés hétérogènes en fonction de l'échelle. Pour cela, il faut généraliser l'analyse et utiliser le concept de multifractale. Dans ce cas, il faut déterminer une dimension fractale généralisée. Pour mesurer la dimension fractale généralisée, la méthode du comptage de boîtes peut être utilisée. Si dans une image binaire une dispersion est représentée avec les particules en noir et la matrice en blanc, des boîtes carrées de différentes tailles sont créées et placées sur l'image. Dans la méthode de "box counting", on compte le nombre de carrés qui contiennent des pixels noirs (particules) indépendamment du fait que le carré est complètement rempli ou pas. La

dimension généralisée introduite par Grassberger [GRA 83] tient compte du nombre de points noirs dans un carré.

Cette dimension généralisée est donnée par :

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log \sum_i^{N_\varepsilon} P_i^q}{\log \varepsilon} \quad \text{Eq. 2. 14}$$

Avec q compris entre $-\infty$ et ∞ et N_ε est le nombre de boîtes remplies. P_i est la probabilité de trouver des carrés remplis. ε est la taille de la boîte. Dans une structure fractale homogène, P_i est le même pour toutes les boîtes et la dimension fractale généralisée D_q ne varie pas avec q , tandis que dans une fractale hétérogène D_q diminue quand q augmente [MIL 04], q agit comme une pondération de l'effet des singularités. $D_{q=0}$ est équivalent à la dimension fractale [SAR 95]. La dimension généralisée détermine non pas la géométrie d'un ensemble mais la répartition d'une mesure, par exemple le niveau de gris.

Le spectre multifractal représente les singularités présentes dans une image. α est le nombre local de singularités tandis que la fonction $f(\alpha)$ mesure le comportement fractal des points de même α , ou distribution de singularités. Les singularités sont des points qui ont des propriétés différentes des autres. La représentation de $f(\alpha)$ en fonction de α a une forme de cloche. Pour une situation de parfaite similarité, la courbe tend vers un seul point $f(\alpha)=\alpha$. [MIL 02]. La lacunarité est un paramètre fractal qui permet de mesurer la complexité d'une région par rapport au reste de l'image. La lacunarité est faible quand la texture est fine tandis qu'elle est forte quand la texture est grossière.

Les formules utilisées par un logiciel tel qu'ImageJ [KAR 04] pour l'analyse multifractale sont basés sur les études de Chhabra et Jensen [CHH 89].

Mills et al. [MIL 02] [MIL 04] ont utilisé la dimension fractale pour l'étude de la dispersion de $Mg(OH)_2$ dans une matrice éthylène acétate de vinyle. Ils réalisent des cartographies MEB-EDX et à partir des images obtenues réalisent une étude multifractale. Dans leurs premiers travaux, ils observent la variation de $f(\alpha)$ avec l'état de dispersion dans le cas de composites contenant 30% en masse de charge. Par la suite ils utilisent des images obtenues par MEB en mode électrons rétrodiffusés du même système et ils réalisent une étude multifractale. Les spectres multifractaux D_q de composites à 30 et 60% en masse de charge à différents états de dispersion sont étudiés. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser l'état de dispersion. Malgré le potentiel de cette technique, peu d'auteurs ont suivi ses pas pour caractériser l'état de dispersion par cette méthode.

1.2.5 Tests de résistance au feu

L'introduction d'hydroxyde de magnésium augmente la résistance au feu des copolymères éthylène octène. Les particules de charge dispersées dans la matrice vont se décomposer endothermiquement par combustion avec dégazage de vapeur d'eau et formation d'une couche d'oxyde de magnésium [HOR 89]. En général, un taux de 60% en masse de charge est nécessaire pour améliorer la résistance au feu des matériaux, mais ce pourcentage varie en fonction de la matrice [HOL 88]. L'utilisation de cette charge pour améliorer la résistance au feu a été étudiée depuis la fin des années 70 [MOS 78].

Différentes techniques existent pour caractériser l'amélioration de la résistance au feu par introduction de $Mg(OH)_2$. Renacco utilise l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) pour observer un retard à la décomposition du polyéthylène haute densité avec l'ajout de $Mg(OH)_2$ [REN 94]. L'indice d'oxygène limite LOI a été utilisé par Hornsby [HOR 94] pour évaluer l'inflammabilité de plusieurs polymères avec ce type de charge. Cette méthode mesure la quantité minimale d'oxygène nécessaire pour soutenir la combustion. Ils reconnaissent que cette technique n'a pas une bonne corrélation avec une situation réelle d'incendie ou avec d'autres techniques de laboratoire pour évaluer la résistance au feu, malgré tout elle reste une technique très utilisée [DUR 00], [CHE 06]. Le test de combustion horizontale UL 94 est également très populaire pour étudier l'impact de l'hydroxyde de magnésium sur la résistance au feu. Ce test consiste à observer la combustion d'échantillons d'une taille donnée et un classement peut être établi [WEI 98].

La troisième technique la plus utilisée est le cône calorimètre. Cette technique est basée sur une calorimétrie de consommation d'oxygène et consiste en une source électrique de chaleur conique, une source d'ignition (étincelle) et un système de collection de fumée. L'échantillon de taille prédéfinie est placé horizontalement face à la source de chaleur sur une balance qui permet de déterminer la perte de masse. L'échantillon est exposé à la source de chaleur et d'ignition (étincelle). Les gaz combustibles produits par l'effet de la chaleur sur le polymère vont s'enflammer [HOR 01] provoquant la combustion de l'échantillon.

Plusieurs paramètres sont mesurés dans ce test : le temps d'ignition et d'extinction, la cinétique de perte de masse et la vitesse de dégagement de chaleur (HRR, Heat Release Rate). Le temps d'ignition est le temps nécessaire pour l'apparition de la flamme après exposition de l'échantillon à la source de chaleur.

Le HRR est sans doute le paramètre clé. Pour un polymère sans charge, le pic de HRR dépasse 1000 kW/m^2 [KIM 03], la combustion est un processus énergétique et rapide.

Lorsqu'une charge est introduite, les processus de décomposition vont diminuer le pic du HRR.

Les tests de résistance au feu ne sont pas souvent liés à l'état de dispersion. D'habitude, ce type de tests est utilisé pour mesurer l'effet d'une charge sur la résistance au feu d'un polymère, la quantité de charges nécessaires, la possibilité de combiner plusieurs charges retardatrices de feu [DUR 00] ou l'utilisation d'agents de couplage pour améliorer la résistance au feu d'un matériau [CHE 06].

1.2.6 Rhéométrie dynamique à l'état fondu

La rhéométrie dynamique à l'état fondu est une technique de caractérisation de la dispersion. Cette technique permet de détecter la présence d'agglomérats dans les composites. L'utilisation de la rhéométrie dynamique pour la caractérisation du mécanisme global de dispersion mérite un chapitre à part (chapitre 3).

2. Protocoles expérimentaux

2.1 Procédé de mélangeage

Pour l'étude du mécanisme global de dispersion, le protocole de mélangeage de l'hydroxyde de magnésium avec le copolymère comporte deux étapes : pré-mélangeage et mélangeage en mélangeur interne. Le pré-mélangeage est réalisé à température ambiante dans un mélangeur Turbula. Les granulés de copolymère sont mélangés à l'état solide avec le $Mg(OH)_2$ pendant 5 min.

Ce mélange est ensuite introduit dans un mélangeur interne Haake Rheomix 600. La température de transformation est fixée et maintenue à 140°C à l'aide du système de refroidissement par air comprimé du mélangeur. Le couple est stable après moins de 2 min de temps de mélangeage. Le facteur de remplissage est de 70% pour une chambre de 70 cm³.

Trois paramètres ont été modifiés : le taux de charge, le temps de mélangeage et la vitesse de cisaillement. Les deux matrices PEOHV et PEOBV ont été utilisées séparément pour observer l'influence de la viscosité sur la qualité de dispersion. Le tableau 2.1 résume les conditions de mélangeage, les paramètres fixes et variables dans chaque série de manipulations.

Tableau 2.1: Manipulations réalisées pour caractériser le mécanisme global de dispersion

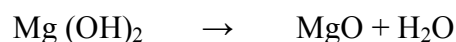
Série	Taux de charge (% en masse)	Temps de mélangeage (min)	Vitesse de cisaillement (tr/min)
1	10, 20, 30, 40, 50 et 60%	10	28.5
2	10 et 60%	2, 4, 6 et 8	28.5
3	10 et 60%	6	14, 56 et 100 (10%) 14, 35 et 56 (60%)

Dans la série 1, la quantité de charge varie. Les mélanges sont réalisés avec chaque matrice contenant 10, 20, 30, 40 50 et 60% en masse de $Mg(OH)_2$ pour observer l'influence de la viscosité de la matrice.

Dans la série 2, le temps de mélangeage varie. Les mélanges sont effectués avec 10 et 60% de charge à 140°C. Le temps de mélangeage est pris à partir de l'introduction complète du polymère et de la charge.

Dans la série 3, la vitesse de cisaillement varie. Les mélanges chargés à 10 et 60% sont mélangés pendant 6 minutes à 140°C. Différentes vitesses de rotation sont utilisées. La valeur du gradient de cisaillement correspondant a été calculée par étalonnage du couple et de la vitesse de rotation des rotors avec les deux matrices caractérisées par rhéométrie dynamique [BRO 02].

Pour vérifier le taux de charge, une calcination d'environ 2 grammes de composite est réalisée. La calcination a été réalisée dans un four à 700°C pendant 4h en utilisant des coupelles en porcelaine. Les coupelles sont récupérées et pesées. La réaction qui se produit dans le four est la combustion du polymère avec décomposition de la charge.



Connaissant la quantité de MgO , la quantité de $Mg(OH)_2$ d'origine peut être calculée.

L'équation 2.15 permet de calculer la fraction volumique de charge à partir de la fraction massique ϕ_m .

$$\phi_V = \frac{\phi_m \cdot d_m}{d_{Mg} + \phi_m (d_m - d_{Mg})} \quad \text{Eq. 2. 15}$$

La densité de la matrice, d_m , est la même pour les deux copolymères. Elle est de 0.794g/cm^3 à 140°C . La densité de la charge d_{Mg} est de 2.369g/cm^3 .

2.2 Microscopie électronique à balayage couplé rayons X MEB-EDX

Des images MEB-EDX ont été réalisées afin de caractériser l'état de dispersion des différents mélanges. Les échantillons sont fracturés à froid dans l'azote liquide. Ils sont ensuite placés sur un porte échantillon et métallisés pendant 60 s avec un alliage or palladium par pulvérisation cathodique pour les rendre conducteurs. Un peu de solution argentée est déposée sur chaque coté de l'échantillon afin d'éviter des effets de charges qui perturbent l'image. Les images sont obtenues avec le microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires avec un MEB Hitachi 3000. Une tension d'accélération de 12 kV et une distance de travail d'environ 8 mm ont été choisies comme conditions d'acquisition. Des images à différents grossissements ont été obtenues pour une première observation de la surface de l'échantillon.

Les microanalyses X ont été réalisées avec le détecteur EDX du MEB. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV et la distance de travail 15 mm. Après acquisition pendant 100 s du spectre montrant les éléments présents dans l'échantillon, des cartographies sont réalisées pour chaque élément chimique. La taille des cartographies réalisées a été choisie de manière à avoir une vision globale de la dispersion, le grossissement choisi est donc de $\times 1500$ ce qui nous donne une image d'environ $100 \mu\text{m}^2$. La résolution est de 256×256 pixels. Le temps d'acquisition peut varier puisqu'au cours de la thèse trois systèmes d'acquisition ont été utilisés, il est compris entre 15 et 25 min.

La cartographie est exploitée avec ImageJ, avec la même procédure pour toutes les cartographies. L'image est convertie en 8 bits et un filtre de type medium est appliqué avec une résolution d'un pixel afin d'enlever le bruit de fond de l'image. L'échelle de l'image est introduite. L'image est binarisée, en noir et blanc.

Le seuillage est effectué pour satisfaire la relation :

$$\phi_S = \phi_V^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 2.16}$$

ϕ_s est la fraction surfacique de charge et ϕ_v est la fraction volumique de charge.

Dans le cas des mélanges fortement chargés une segmentation avec le plugin “watershed” a été réalisée pour séparer les agglomérats en contact. Finalement, une analyse des particules est effectuée en spécifiant une limite pour la taille des plus petites particules de $0.38 \mu\text{m}^2$. Cette taille correspond aux plus petites particules pour lesquels on a mesuré un $d(10)$ de $0.67 \mu\text{m}$ en granulométrie (une approximation à $0.7 \mu\text{m}$ est utilisée). Des histogrammes sont construits pour montrer la quantité de particules dans chaque classe de taille.

La figure 2.4 montre une image originale qui a été par la suite binarisée et segmentée.

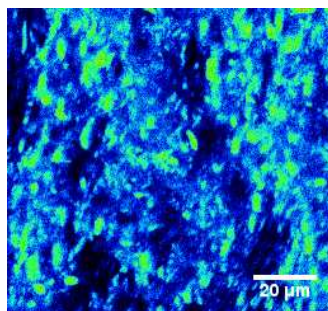


Image originale, RGB

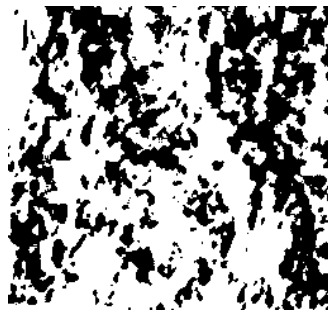


Image binarisée, 8bit
Filter medium : 1pixel
Threshold pour satisfaire
l'équation 2.16

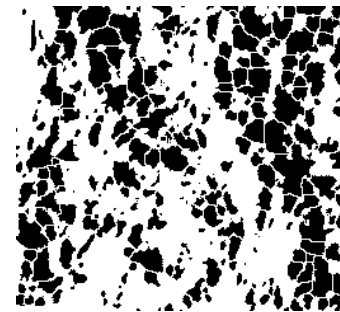


Image binarisée segmentée,
8bit
Segmentation : watershed

Figure 2.4 : Exemple de traitement d'une cartographie. PEOHV-50%Mg(OH)₂.

2.3 Etude de la dimension fractale

L'étude de la dimension fractale à partir des cartographies MEB-EDX binarisées est réalisée par étude multifractale avec le plugin FracLac 2.5 disponible sur ImageJ. La méthode utilisée pour l'étude multifractale est le “box counting”.

2.4 Calorimètre différentiel à balayage

L'analyse thermique différentielle a été utilisée afin d'étudier l'influence de la dispersion sur les transitions thermiques du polymère, notamment sur la cristallisation. L'effet nucléant de la

charge peut être mis en évidence par cette méthode. Pour cela, deux DSC ont été utilisées (Perkin et TA). La programmation de température utilisée est schématisée dans la figure 2.5.

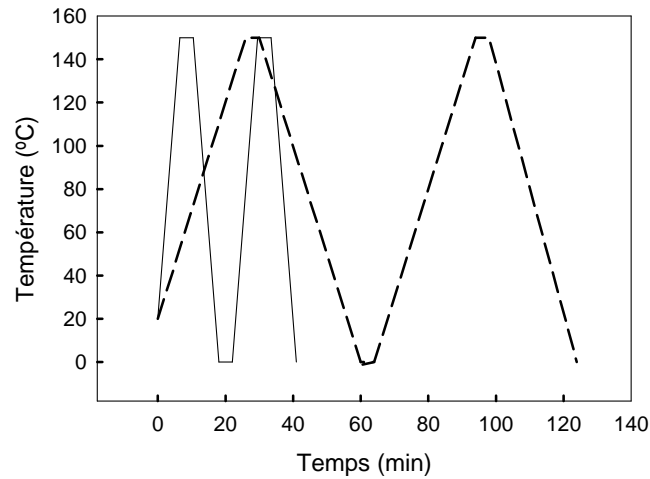


Figure 2.5 : Balayage en température pour l'étude de l'influence de la dispersion sur les transitions thermiques des polymères. (--- 5°C/min et — 20°C/min)

Une montée de 20 à 150°C est réalisée suivie d'une descente de 150 à 0°C puis d'une nouvelle montée de 0 à 150°C et enfin d'une descente de 150 à 0°C. La manipulation a été réalisée à deux vitesses différentes, 20°C/min et 5°C/min. Cette vitesse de refroidissement et chauffage va influencer la cristallinité. En théorie, le taux de cristallinité sera supérieur lors d'un refroidissement lent, puisque les cristaux ont plus de temps pour se former.

2.5 Tests mécaniques de traction

Les tests de traction ont été réalisés dans un dynamomètre DY22 Adamel Lhomargy. Les échantillons de type haltère avec des dimensions 30x5x2 mm ont été préparés à l'aide d'une presse hydraulique à 140°C sous 150 bars pendant 8 min avec une fusion préalable de 2 min. Les tests de traction ont été effectués à 10 mm/min. L'utilisation de papier abrasif dans les mors a été nécessaire afin de limiter le glissement de l'échantillon.

Les poly(éthylène-co-octène) de type Engage® sont des matériaux présentant des allongements à la rupture très importants. Dans le test de traction, la section est considérée constante. Cependant, lors d'un test à fort allongement, la section varie, le volume étiré reste constant. Il est donc nécessaire de réaliser une correction des résultats pour obtenir au moins la contrainte vraie. La correction est expliquée ci-après.

La force F est mesurée au cours du temps. L'allongement ΔL de l'échantillon est également mesuré. La section initiale S_0 est calculée avec les dimensions de l'échantillon.

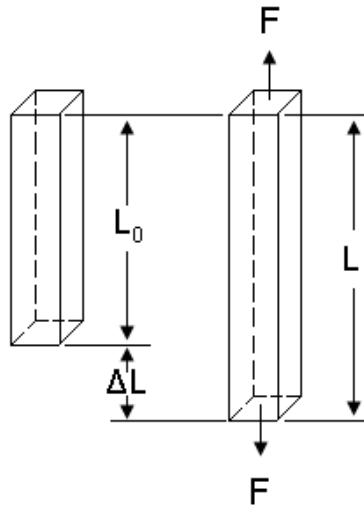


Figure 2.6 : Schéma de test de traction de la section étirée.

La contrainte mesurée est donnée par la force

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{Eq. 2.17}$$

La section varie au cours du temps de la forme

$$S(t) = \frac{V}{\Delta L + L_0} = \frac{L_0 S_0}{\Delta L + L_0} \quad \text{Eq. 2.18}$$

Et donc la contrainte peut être écrite comme

$$\sigma_{\text{vrai}} = F \frac{\Delta L + L_0}{L_0 S_0} \quad \text{Eq. 2.19}$$

σ est la contrainte, S est la section de l'échantillon, L est la longueur et L_0 est la longueur initiale.

2.6 Cône calorimétrie

Les tests de résistance au feu des composites ont été réalisés dans un cône calorimètre (Fire Testing Technology) selon la norme ISO5660. Des plaques de 3 mm d'épaisseur et dimensions 100x100 mm ont été réalisées dans une presse hydraulique à 90 °C sous 100 bars

pendant 2 min avec une fusion préalable de 3 min en finissant par 3 min sous 100 bar en refroidissant à 20°C. Les plaques sont placées sous le porte échantillon du cône calorimètre. Elles sont par la suite exposées à la radiation du cône qui est de 50 kW/m². Une étincelle est utilisée pour avoir un début d'ignition plus homogène et elle est retirée une fois que les premières flammes apparaissent. Les temps d'ignition et d'extinction sont déterminés par l'observateur.

3. Résultats et discussion

3.1 Visualisation des états de dispersion

La microscopie électronique à balayage couplée à la cartographie X est la technique fondamentale qui va permettre de caractériser l'état de dispersion. Les conclusions obtenues par cette méthode seront la base des analyses par les autres techniques de caractérisation. Par la suite, l'influence des paramètres de mélangeage sur l'état de dispersion sera évaluée par MEB-EDX.

3.1.1 Influence du taux de charge, influence de la viscosité de la matrice

Les figures 2.7 et 2.8 présentent les cartographies pour les différentes compositions réalisées en mélangeur interne à 140°C, 28.5 tr/min pendant 10 min. Le taux de charge introduit a été varié entre 10 et 60% en masse. L'influence de la viscosité de la matrice ainsi que du taux de charge sur la qualité de la dispersion est évaluée. Le seuillage (équation 2.16) qui ramène au taux de charge mesuré par calcination a été réalisé lors de l'analyse de chaque image.

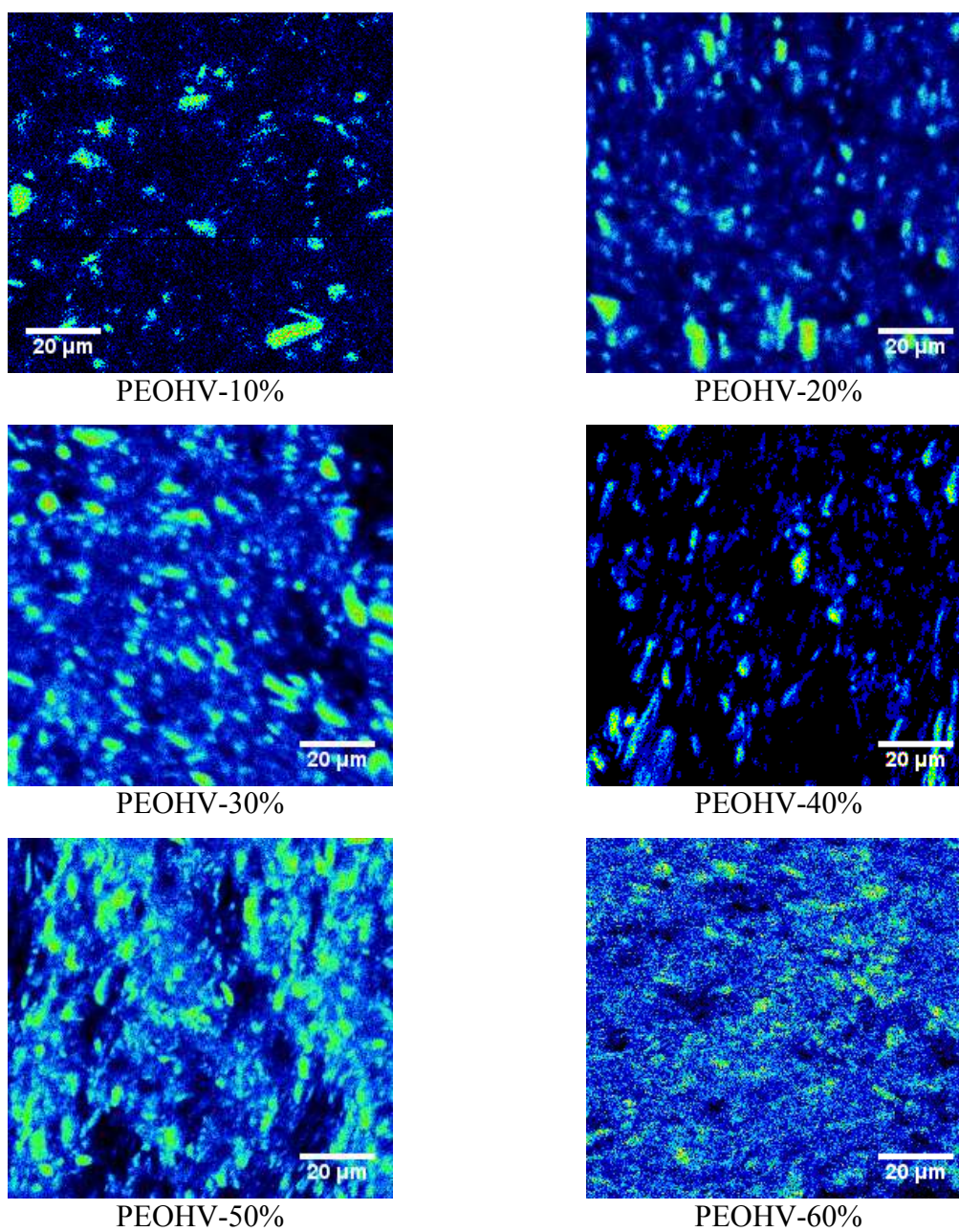


Figure 2.7: Cartographie du magnésium dans les composites à différents taux de charge dans la matrice la plus visqueuse PEOHV.

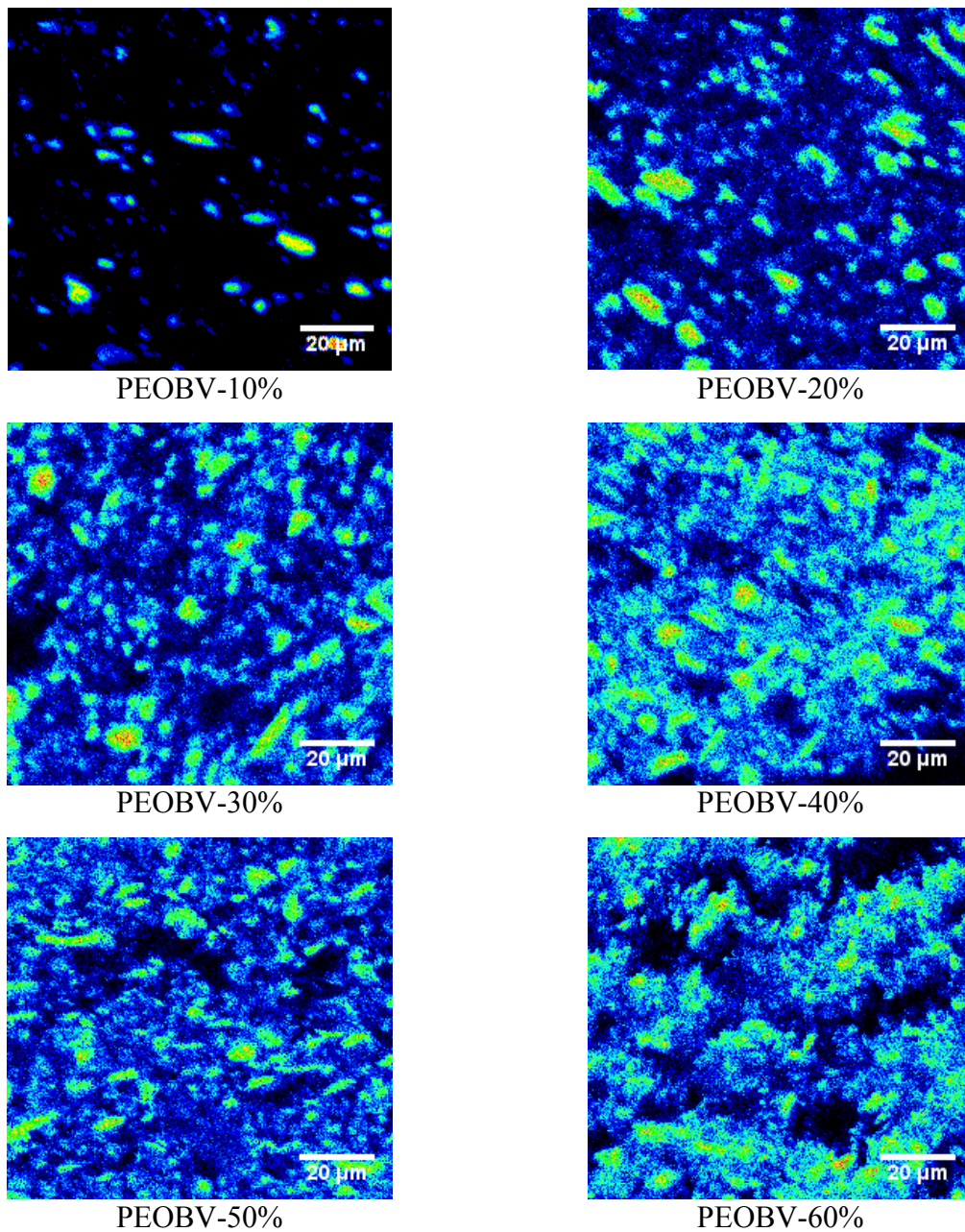
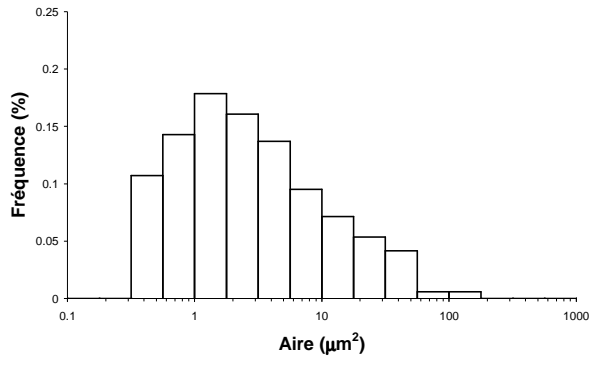
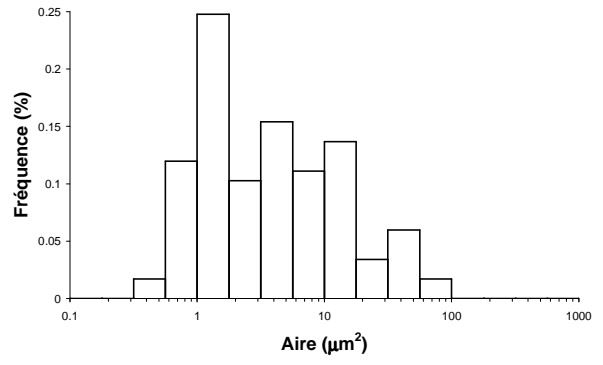


Figure 2.8 : Cartographie du magnésium dans les composites à différents taux de charge dans la matrice la plus visqueuse PEOBV.

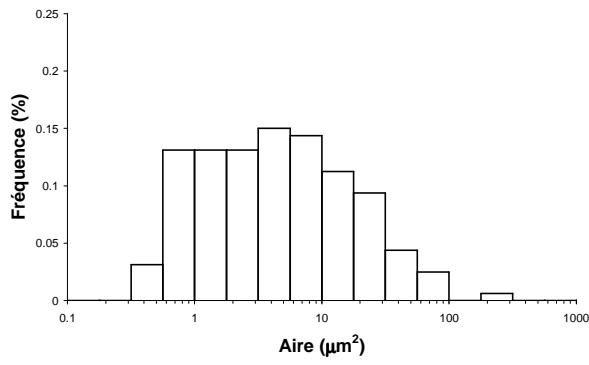
La figure 2.9 compare les histogrammes des composites à différents taux de charge réalisés à partir de l'analyse des cartographies avec le logiciel d'analyse d'image.



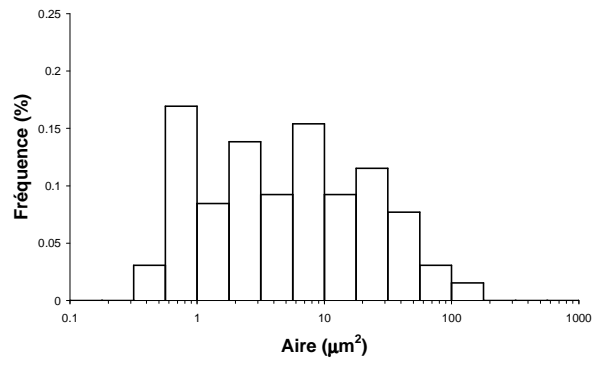
PEOHV-10%



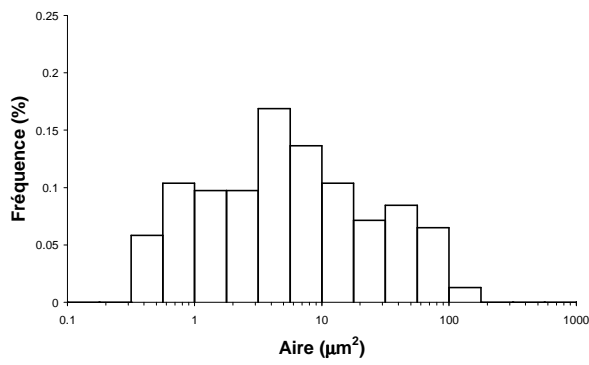
PEOBV-10%



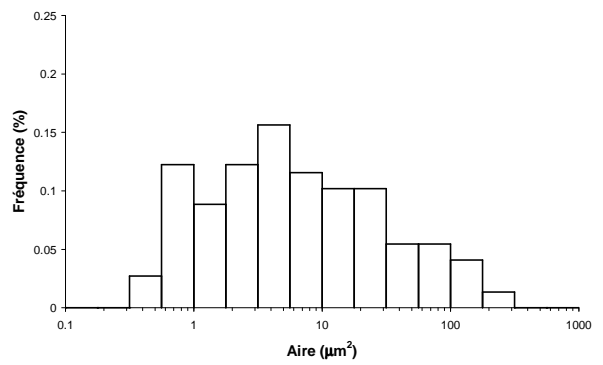
PEOHV-20%



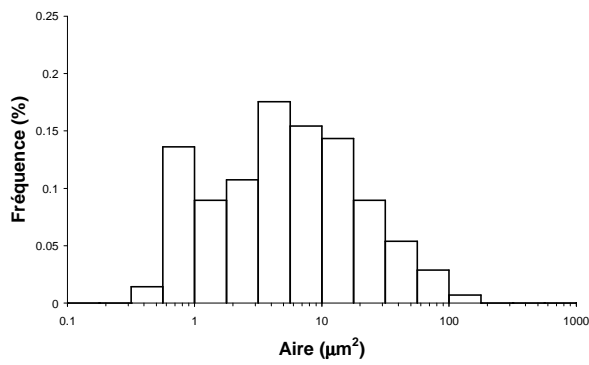
PEOBV-20%



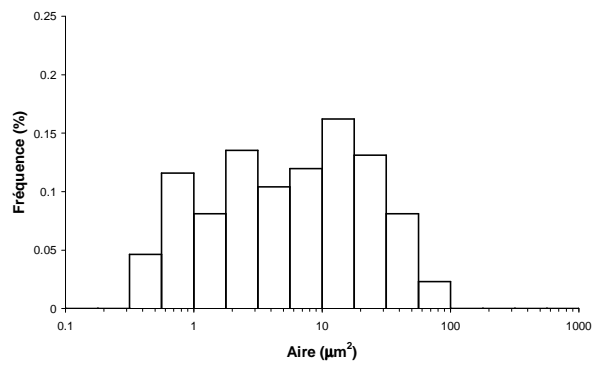
PEOHV-30%



PEOBV-30%



PEOHV-40%



PEOBV-40%

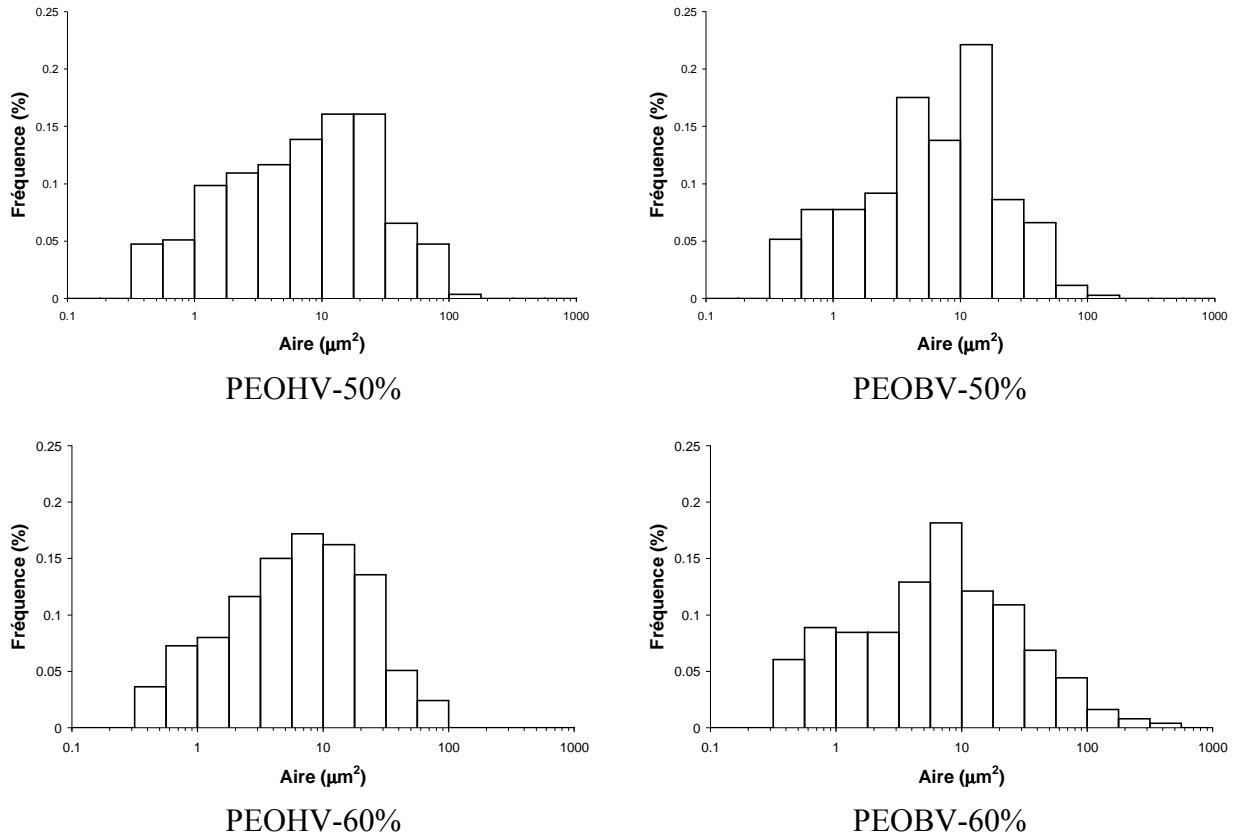


Figure 2.9 : Histogrammes montrant la taille des particules pour des composites réalisés à différent taux de charge avec chacune des matrices.

En général, une meilleure dispersion est observée dans la matrice la plus visqueuse. La quantité de particules de taille supérieure à $100 \mu\text{m}^2$ est supérieure dans la matrice PEOBV. La différence est très nette par exemple dans les composites à 60% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Le tableau 2.2 résume les tailles des particules et les regroupe en trois classes de taille. Le nombre d'agglomérats augmente avec la quantité de charge. Dans le cas de la matrice la plus visqueuse, le nombre de particules avec une surface de plus de $5 \mu\text{m}^2$ est supérieure à 50% à partir de 50% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans le cas de la matrice la moins visqueuse, il y a plus de 50% en nombre de particules de taille supérieure à $5 \mu\text{m}^2$ à partir de 40% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ce tableau montre plus d'agglomérats de plus de $50 \mu\text{m}^2$ dans le cas de la matrice la moins visqueuse pour le composite réalisé avec 60% en masse en accord avec les histogrammes correspondants. La fraction de petites particules est toujours plus importante dans la matrice PEOHV.

L'utilisation d'une matrice plus visqueuse optimise donc l'état de dispersion du fait d'une force hydrodynamique plus importante qui va faciliter la dispersion des agglomérats.

Tableau 2.2 : Distribution des particules par groupe de tailles.

Echantillon	Fraction massique de charge	% en nombre de particules $S < 5\mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $5 < S < 50\mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $S > 50\mu\text{m}^2$
Mg(OH)₂	100	100		
PEOHV	10	73	26	2
	20	57	39	4
	30	53	39	8
	40	53	44	4
	50	43	52	5
	60	45.5	52	2.4
PEOBV	10	64	34	2
	20	51	44	5
	30	52	37	10
	40	49	49	2
	50	48	52	1.5
	60	44	48	7

3.1.2 Influence du temps de mélangeage

L'un des paramètres que nous pouvons faire varier lors du procédé de mélangeage en mélangeur interne est le temps de mélangeage. Avec deux taux de charge extrêmes (10 et 60% en masse) le temps de mélangeage a été varié. Les mélanges à 10% permettront d'analyser la dispersion dans un système peu chargé et les mélanges à 60% en masse correspondent aux taux optimaux pour obtenir les propriétés de résistance au feu. Les mélanges sont réalisés à 140°C et à 28.5tr/min avec chaque matrice, PEOHV et PEOBV. Quatre temps de mélangeage ont été utilisés : 2, 4, 6 et 8 min.

Les figures 2.10 et 2.11 présentent les cartographies comparant les différentes compositions réalisées pour les temps de mélange de 2, 6 et 10 min.

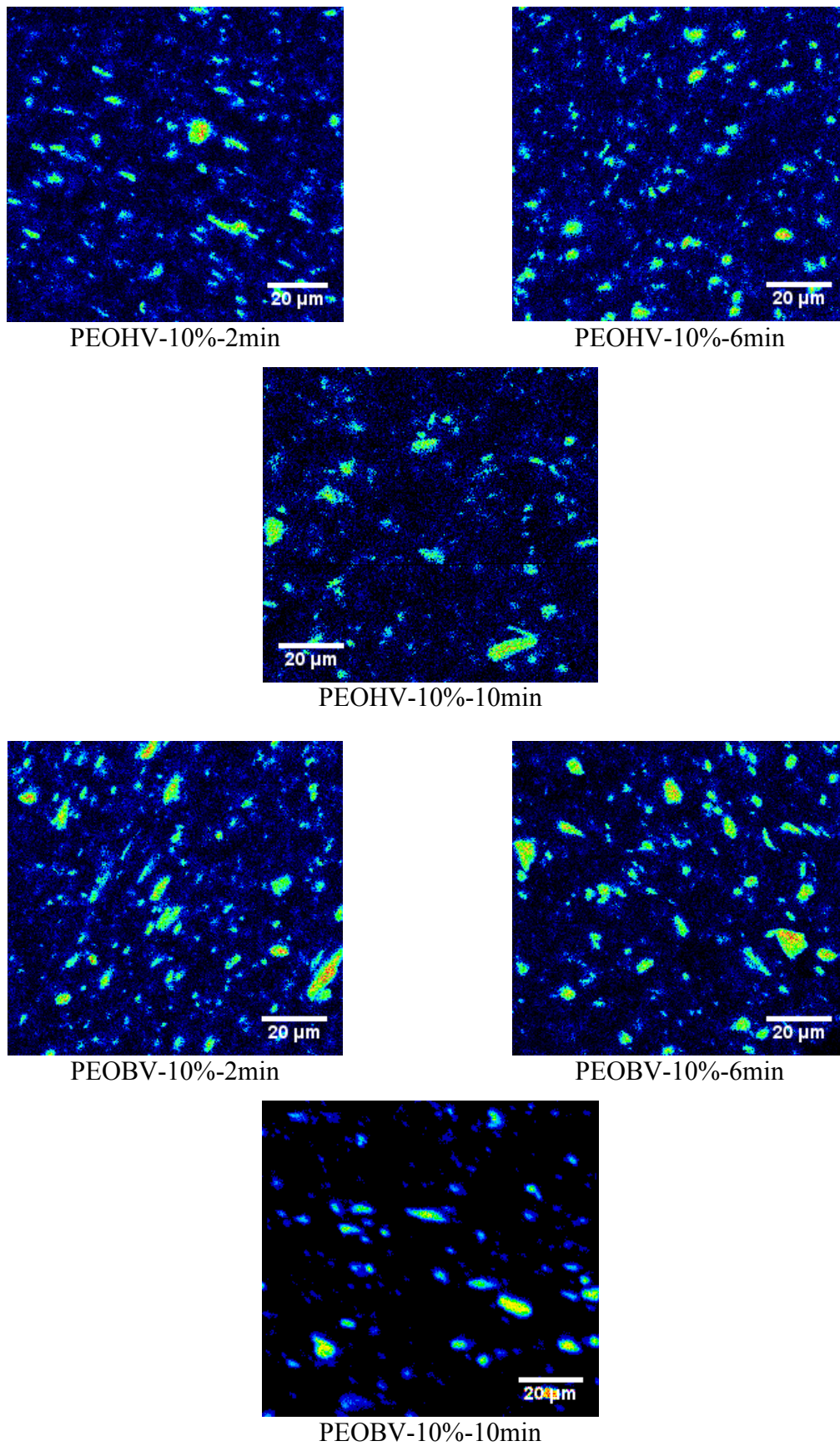


Figure 2.10 : Cartographies des composites chargés à 10% en masse de $Mg(OH)_2$ à différents temps de mélangeage.

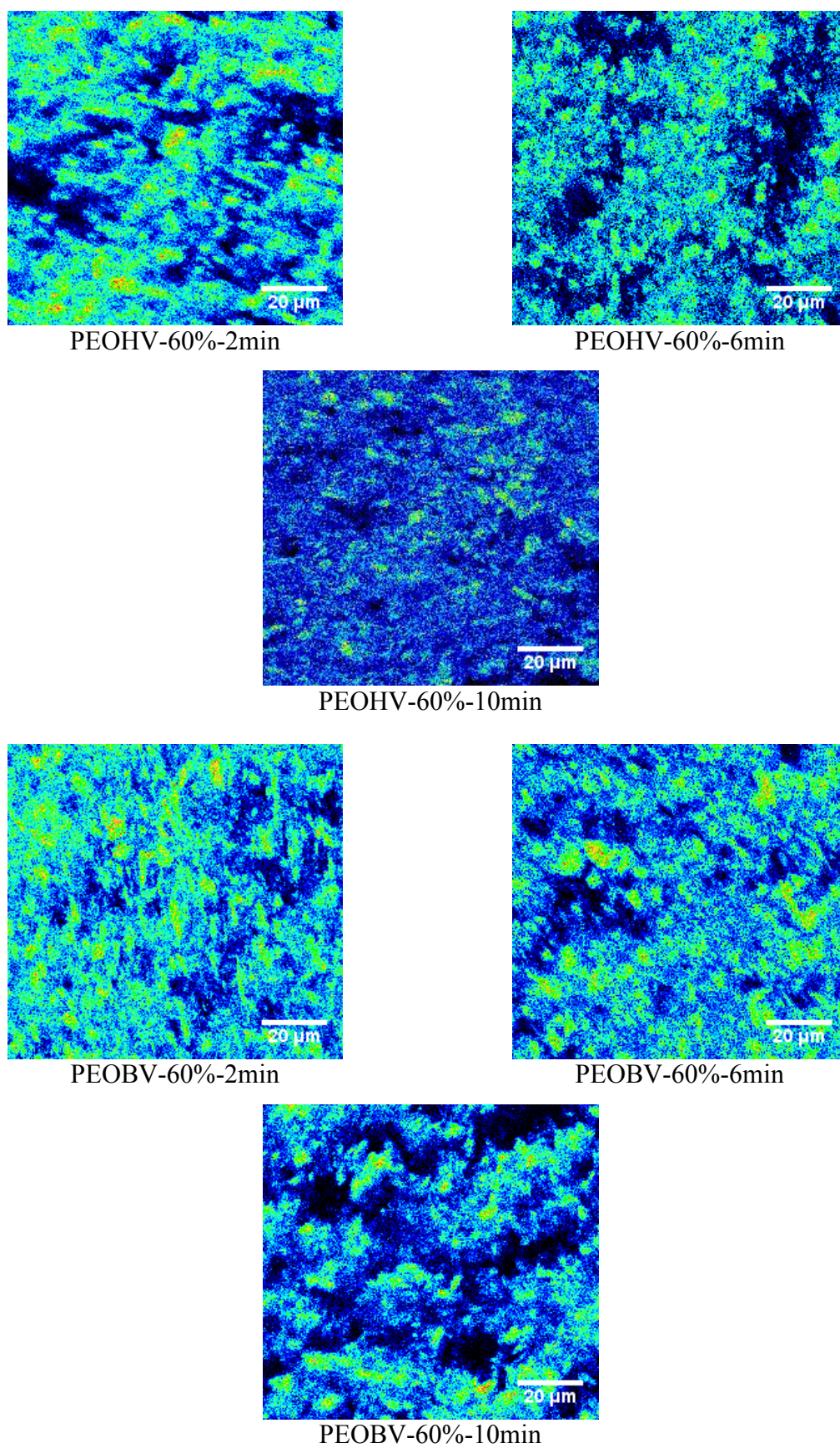
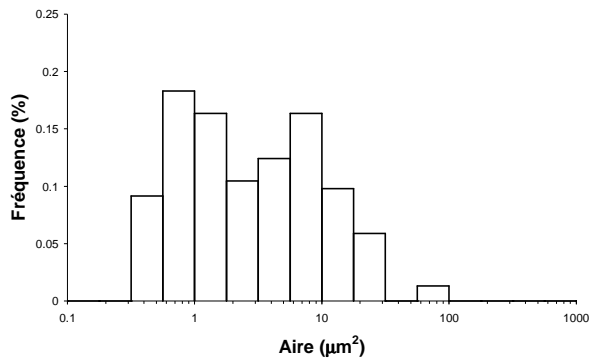
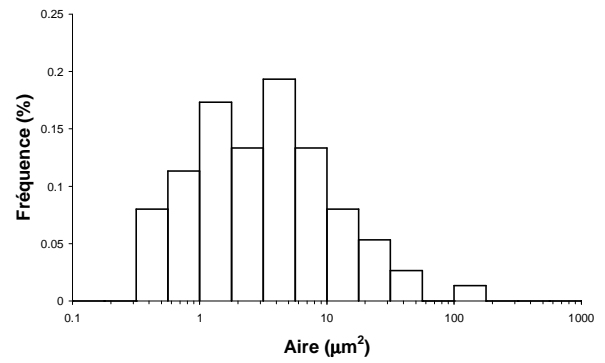


Figure 2.11 : Cartographies des composites chargés à 60% en masse de $Mg(OH)_2$ à différents temps de mélangeage.

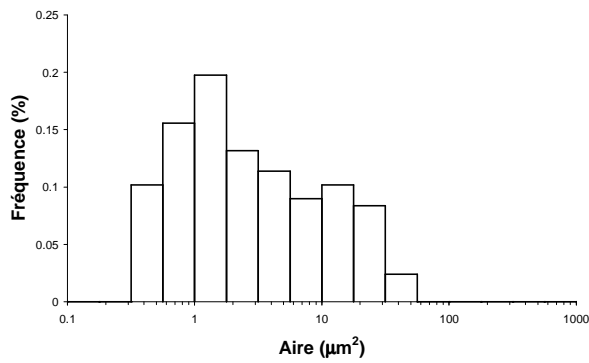
La figure 2.12 montre les histogrammes réalisés pour les mélanges chargés avec chacune des matrices pour les différents temps de mélangeage.



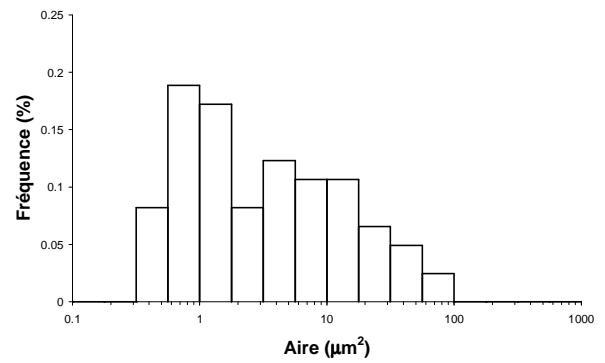
PEOHV-10%-2min



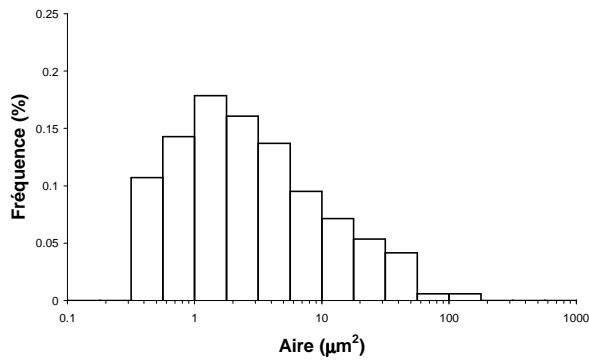
PEOBV-10%-2min



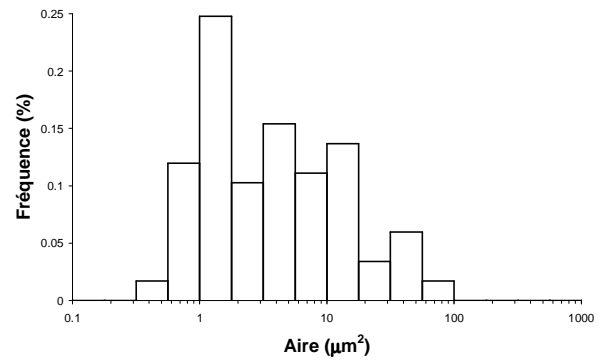
PEOHV-10%-6min



PEOBV-10%-6min



PEOHV-10%-10min



PEOBV-10%-10min

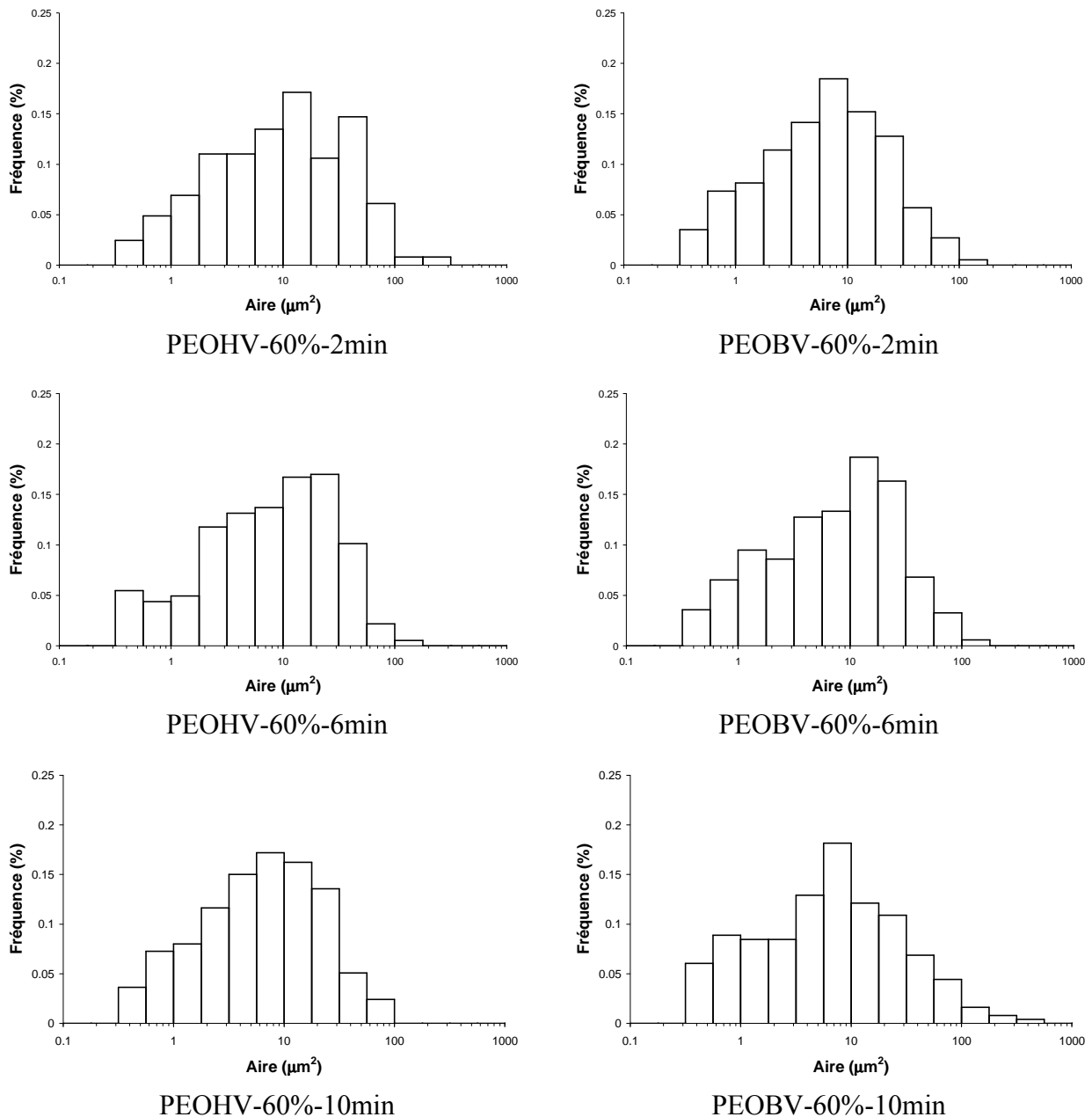


Figure 2.12 : Histogrammes montrant la taille des particules.

Les histogrammes montrent une légère amélioration de la dispersion avec le temps pour les composites à 10% de taux de charge, même si quelques agglomérats sont présents dans l'échantillon PEOHV-10%-10min. Pour les composites à 60% en masse de charge, une amélioration de l'état de dispersion est observée avec PEOHV, le nombre d'agglomérats de taille supérieure à $100 \mu\text{m}^2$ diminuant considérablement. Pour les composites avec PEOBV, cette amélioration n'est pas visible et des agglomérats subsistent même après 10 min de mélangeage.

Le tableau 2.3 représente la population de chaque taille de particules. L'influence du temps de mélangeage est plus remarquable dans le cas de la matrice la plus visqueuse. En effet, autant pour les composites avec 10 qu'avec 60% de $Mg(OH)_2$, la quantité de particules de surface inférieure à $5 \mu m^2$ augmente avec le temps pendant que la proportion d'agglomérats (particules de taille supérieure à $50 \mu m^2$) diminue. L'effet est plus important à fort taux de charge. Pour la matrice la moins visqueuse, il n'y a pas de variation significative. Une variation plus importante du temps de mélangeage serait nécessaire pour obtenir une variation significative. Une quantité plus importante d'agglomérats est toujours observée dans le cas de la matrice la moins visqueuse (particules de taille supérieure à $50 \mu m^2$).

Tableau 2.3: Distribution des particules par groupe de tailles.

	Temps de mélangeage (min)	% en nombre de particules $S < 5 \mu m^2$	% en nombre de particules $5 < S < 50 \mu m^2$	% en nombre de particules $S > 50 \mu m^2$
PEOHV-10%	2	66.6	32	1.3
	6	70	29.9	0
	10	72.6	26.2	1.2
PEOHV-60%	2	36.3	56	7.7
	6	39.7	57.5	2.7
	10	45.5	52	2.4
PEOBV-10%	2	69.3	29.3	1.3
	6	64.7	32.8	2.5
	10	64	34	1.7
PEOBV-60%	2	44.6	52.2	3.2
	6	41	55.2	3.8
	10	44	48	7

Le graphique du couple en fonction du temps pour une formulation contenant 60% en masse de charge avec les deux matrices indique que le couple ne varie plus à partir de 2 min en accord avec un processus rapide de dispersion.

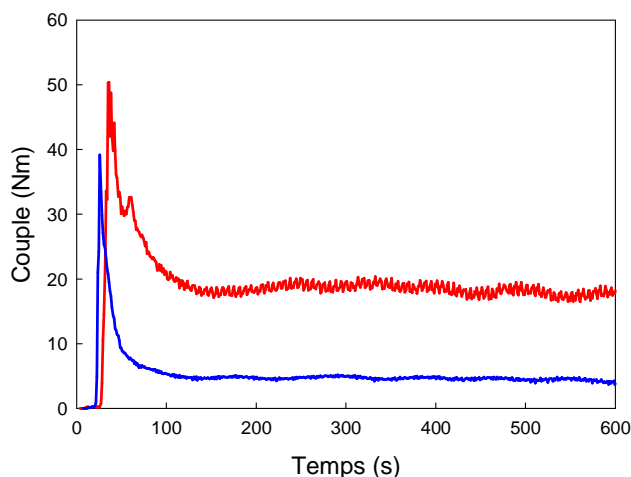


Figure 2.13 : Couple produit lors du mélangeage en mélangeur interne à 140°C, 60% en masse de $Mg(OH)_2$ avec PEOHV (—) et PEOLV (—)

3.1.3 Influence de la vitesse de cisaillement

Les deux compositions extrêmes (10% et 60% en masse) ont été étudiées. La température est maintenue constante à 140°C et le temps de mélangeage choisi est de 6 min (intermédiaire entre 2 et 10 min). La vitesse de rotation des rotors du mélangeur interne a été variée différemment en fonction du taux de charge (10% en masse de $Mg(OH)_2$: 14, 56 et 100 tr/min, 60% en masse de $Mg(OH)_2$: 14, 35 et 56 tr/min).

La même vitesse n'a pas pu être utilisée car, pour les mélanges à 60% en masse, il n'est pas possible de contrôler la température à 100 tr/min.

Les figures 2.14 et 2.15 représentent les cartographies pour les différentes compositions réalisées aux différentes vitesses de cisaillement.

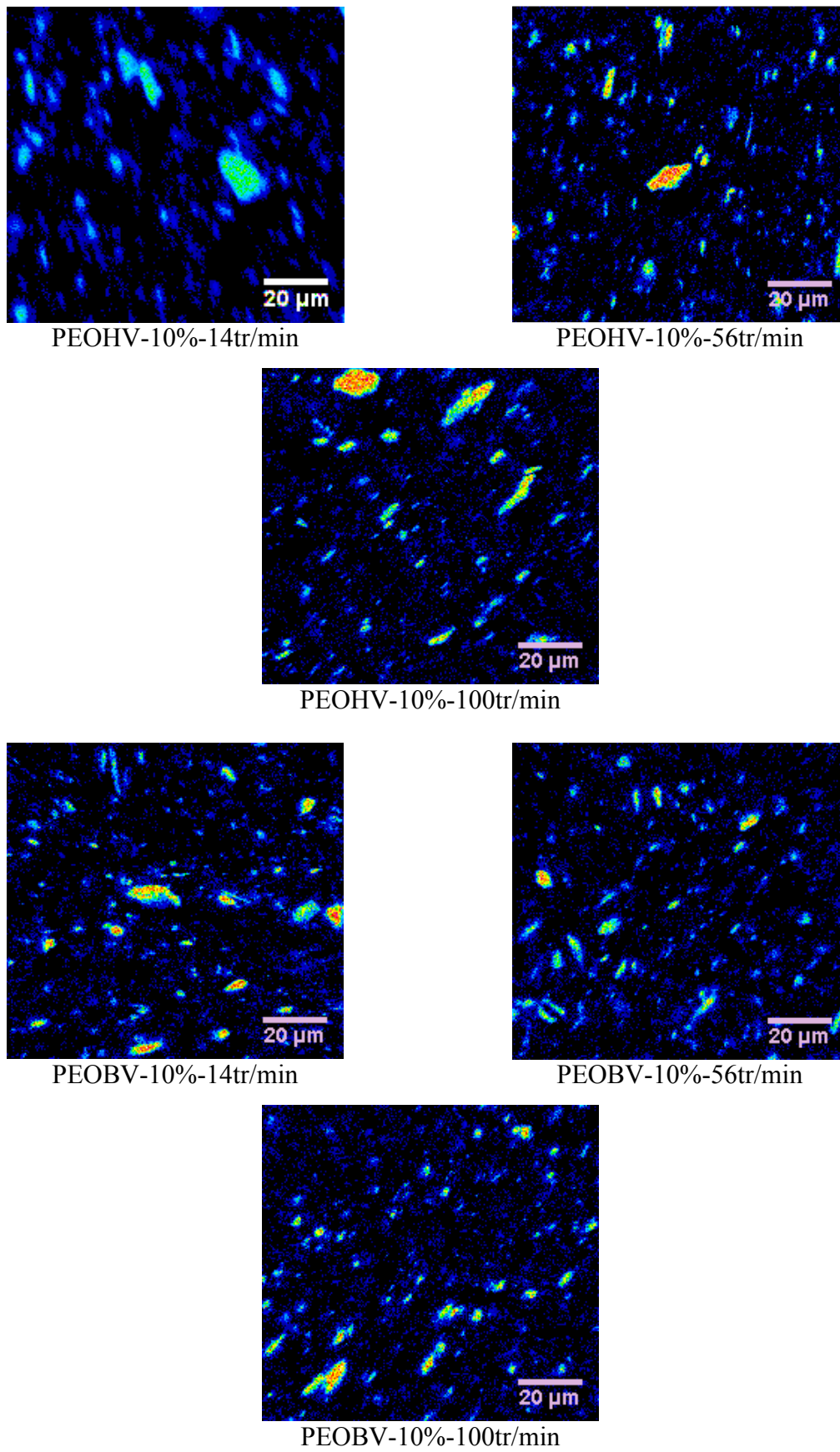


Figure 2. 14: Cartographies des composites chargés à 10% en masse de Mg(OH)₂ à différentes vitesses de cisaillement.

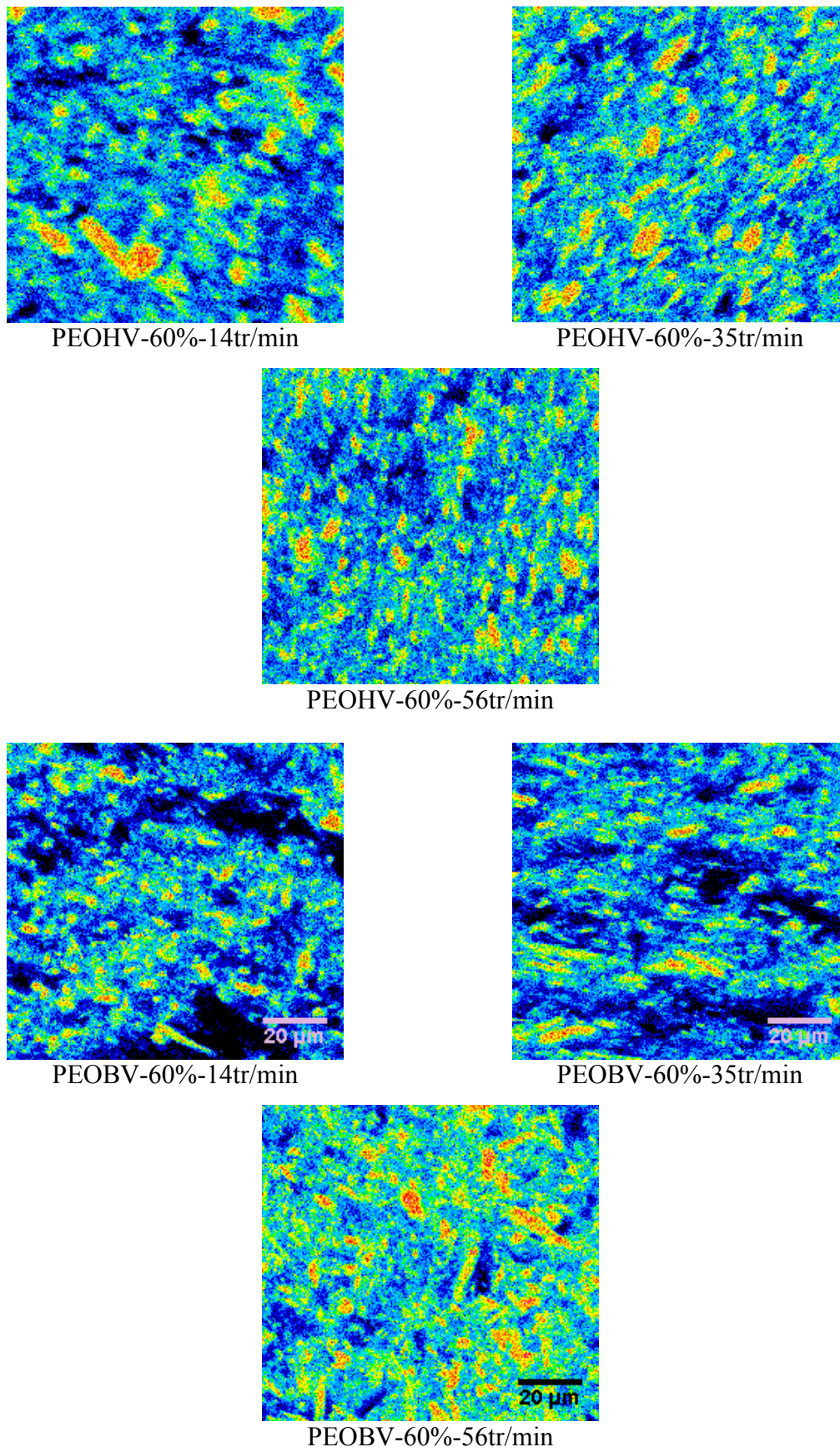
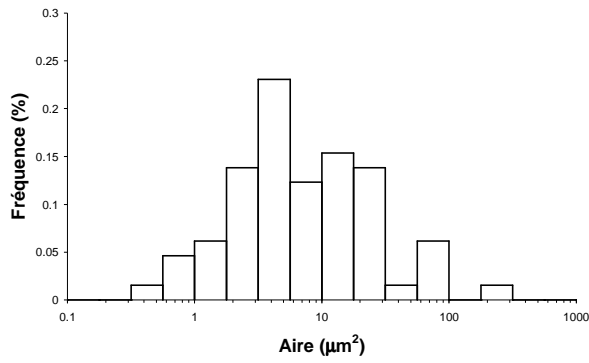
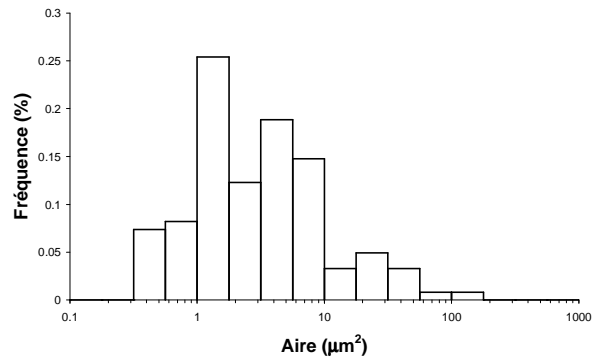


Figure 2.15 : Cartographies des composites chargés à 60% en masse de $Mg(OH)_2$ à différents vitesses de cisaillement.

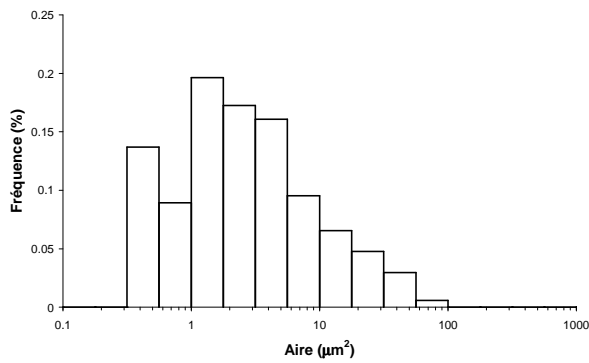
La taille des particules a été mesurée et les histogrammes suivants réalisés (Figure 2.16).



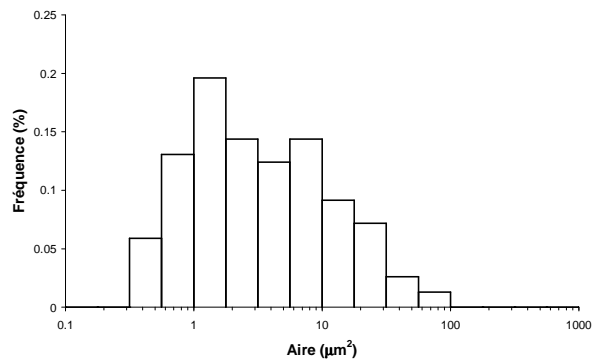
PEOHV-10%-14tr/min



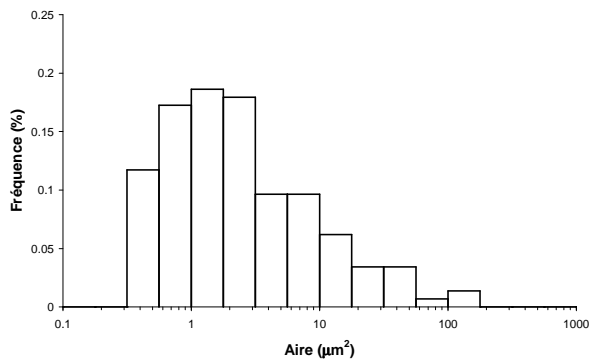
PEOBV-10%-14tr/min



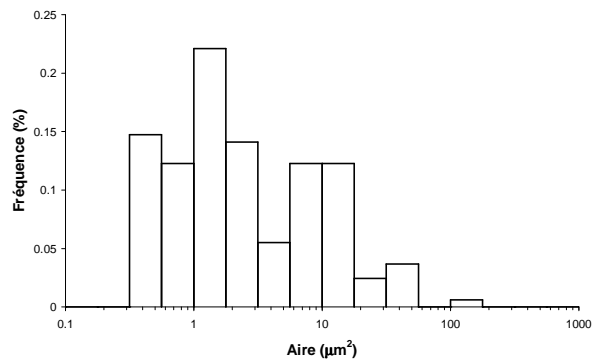
PEOHV-10%-56tr/min



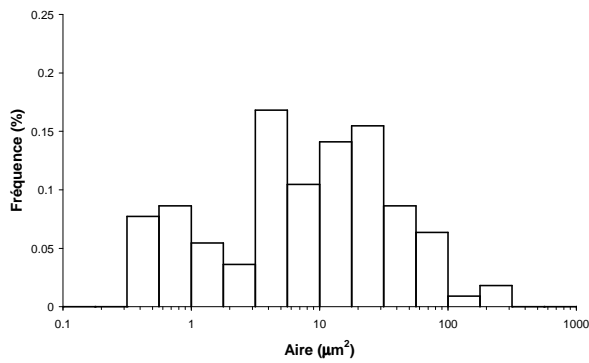
PEOBV-10%-56tr/min



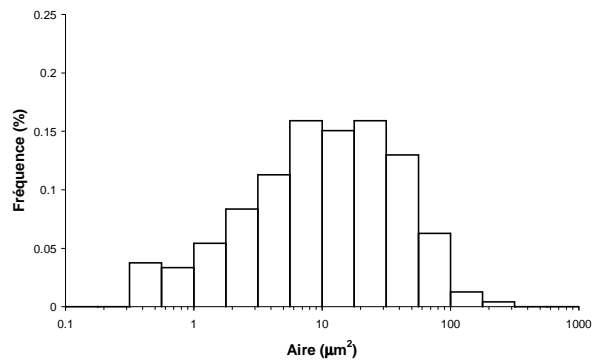
PEOHV-10%-100tr/min



PEOBV-10%-100tr/min



PEOHV-60%-14tr/min



PEOBV-60%-14tr/min

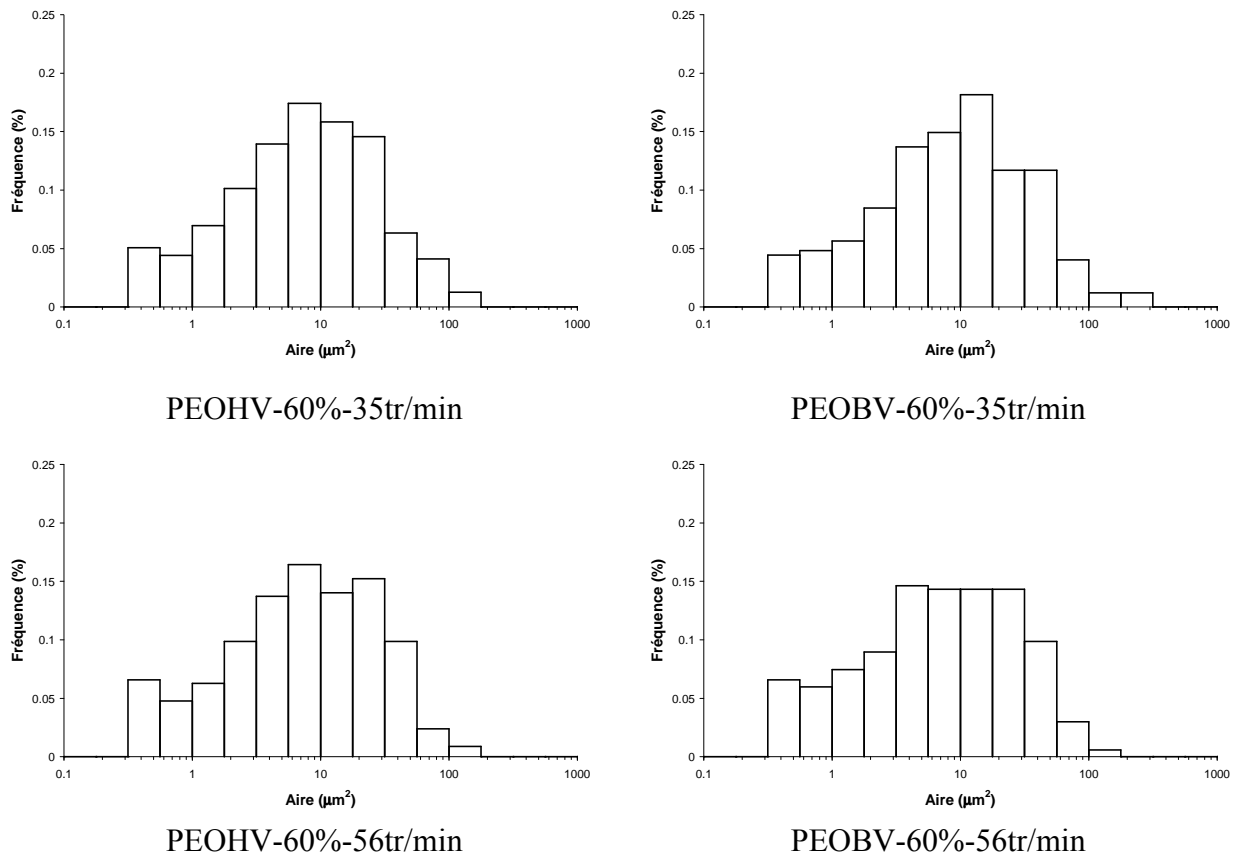


Figure 2.16 : Histogrammes montrant la taille des particules en fonction de la vitesse de rotation des rotors.

Les composites à 10% de charge montrent une amélioration de l'état de dispersion dans les deux matrices. Pour PEOBV, une diminution de la quantité d'agglomérats de taille supérieure à $50 \mu\text{m}^2$ et une augmentation du nombre de particules de petite taille est observée. Les composites réalisés avec PEOBV à 10% en masse de charge montrent une augmentation du nombre de petites particules avec la vitesse de rotation des rotors. La quantité de particules de taille supérieure à $50 \mu\text{m}^2$ diminue également.

Pour les composites à forte teneur en charge, une amélioration de la dispersion dans tous les cas est notée. Pour les composites réalisés avec PEOHV, la quantité d'agglomérats diminue avec la vitesse de cisaillement. Pour les composites réalisés avec PEOBV, une diminution du nombre d'agglomérats et une augmentation du nombre de petites particules pour le composite réalisé à 56 tr/min par rapport aux composites réalisés à une vitesse plus basse est observée.

Le tableau 2.4 représente la population de chaque taille de particule. Pour les mélanges avec 10% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et PEOHV une amélioration de la dispersion avec l'augmentation de la vitesse de rotation est observée. Dans le cas des mélanges à forte teneur en charge, une

amélioration de la dispersion est remarquée dans tous les cas avec la vitesse de cisaillement. Dans tous les cas, l'observation d'un pourcentage élevé de particules de taille supérieure à $50 \mu\text{m}^2$ à 14 tr/min permet d'estimer qu'une vitesse de rotation plus grande et un temps de mélangeage de 6 min sont nécessaires pour la matrice la plus visqueuse.

Tableau 2.4 : Distribution des particules par groupe de tailles.

	Vitesse des rotors (tr/min)	% en nombre de particules $S < 5 \mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $5 < S < 50 \mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $S > 50 \mu\text{m}^2$
PEOHV-10%	14	49.2	43.1	7.7
	56	75.6	23.8	0.6
	100	68.6	31.3	0
PEOHV-60%	14	42.3	48.6	9.1
	35	40.5	54.1	5.4
	56	41.2	55.5	3.3
PEOBV-10%	14	72.1	26.2	1.7
	56	65.4	33.3	1.3
	100	68.7	30.7	0.6
PEOBV-60%	14	32.3	59.8	7.9
	35	37.1	56.4	6.5
	56	43.6	52.8	3.6

Les tableaux 2.5 et 2.6 donnent la vitesse de cisaillement équivalente à la vitesse de rotation des rotors. La contrainte appliquée est calculée à partir des mesures rhéologiques de la même manière que dans le chapitre 1. A partir des conclusions sur la contrainte critique à la rupture obtenue dans le chapitre 1, le mécanisme de dispersion prédominant peut être identifié.

Tableau 2.5: Valeurs de contrainte appliquées en mélangeur interne pour les mélanges réalisés avec PEOHV. Rupt et Eros signifient rupture et érosion respectivement.

Vitesse de rotation (tr/min)	Vitesse de cisaillement (s^{-1})	Contrainte (kPa)		
		pur	10% Mg(OH) ₂	60% Mg(OH) ₂
14	7.9	97	Rupt	Rupt
			106	$4.9 \cdot 10^3$
28.5	16	150	Rupt	Rupt
			164	$6.2 \cdot 10^3$
35	19.7	165		Rupt
				$6.7 \cdot 10^3$
56	31.6	213	Rupt	Rupt
			236	$7.4 \cdot 10^3$
100	56.5	282	Rupt	
			308	

Tableau 2.6: Valeurs de contrainte appliquées en mélangeur interne pour les mélanges réalisés avec PEOBV. Rupt et Eros signifient rupture et érosion respectivement.

Vitesse de rotation (tr/min)	Vitesse de cisaillement (s^{-1})	Contrainte (kPa)		
		pur	10% Mg(OH) ₂	60% Mg(OH) ₂
14	7.9	8.7	Eros	Rupt
			8.7	$2.3 \cdot 10^3$
28.5	16	16.1	Eros	Rupt
			16	$2.5 \cdot 10^3$
35	19.7	19.3		Rupt
				$2.7 \cdot 10^3$
56	31.6	28.7	Eros	Rupt
			29	$2.9 \cdot 10^3$
100	56.5	45.1	Eros	
			45	

Dans le cas de la matrice la plus visqueuse (tableau 2.5), la contrainte est toujours plus élevée que la contrainte critique de rupture (chapitre 1) pour les agglomérats les plus petits, le mécanisme de dispersion sera donc la rupture.

Dans le cas de la matrice la moins visqueuse, pour les composites chargés à 10% c'est le phénomène d'érosion qui pilote la dispersion. Par contre, les agglomérats de grandes tailles peuvent subir une rupture. A 60% de charge, la rupture est prédominante. Dans les deux cas, à taux de charge élevés, des collisions entre particules sont également attendues.

3.1.4 Conclusions sur l'étude de la dispersion par microscopie MEB-EDX

La microscopie MEB-EDX exploitée en termes de cartographies par analyse d'image, la mesure de la taille des particules et les histogrammes des tailles permettent de conclure que la matrice la plus visqueuse disperse mieux les charges. Cependant, le pourcentage d'agglomérats augmente avec le taux de charge. Le temps de mélangeage semble ne pas affecter significativement la dispersion de la charge dans la matrice PEOBV mais améliore la dispersion dans PEOHV. La vitesse de cisaillement améliore la dispersion des charges dans les deux matrices. Un minimum de 28.5 tr/min est requis pour éviter d'avoir des gros agglomérats.

3.2 Analyse de la dispersion par dimension fractale

3.2.1 Influence du taux de charge

A partir des cartographies réalisées sur les différents composites à différents taux de charge, une analyse multifractale est réalisée. Suivant les travaux de Mills [MIL 02] [MIL 04], l'analyse multifractale peut être utilisée pour évaluer la complexité des objets, l'homogénéité des images et la distribution des objets dans le cas de particules de $Mg(OH)_2$. Cette analyse donne la dimension D_Q en fonction de Q , la lacunarité et la valeur moyenne de la dimension fractale pour les images bidimensionnelles.

Les figures 2.17 et 2.18 montrent le spectre multifractal pour les composites contenant 10, 20, 30, 40, 50 et 60% en masse de charge pour chacune des matrices.

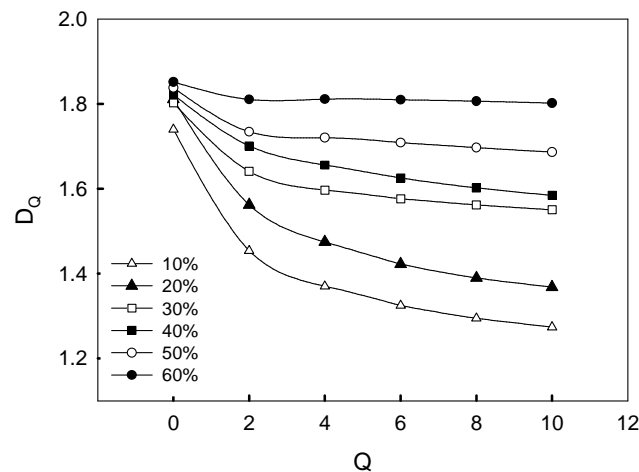


Figure 2.17 : courbes de la dimension fractale en fonction du facteur Q pour les composites réalisés avec PEOHV

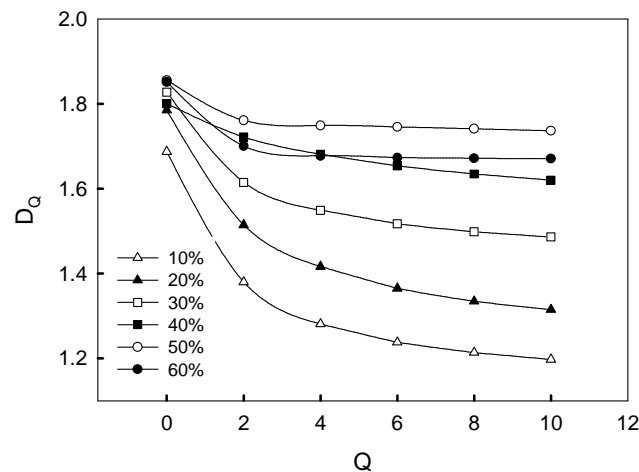


Figure 2.18 : courbes de la dimension fractale en du facteur Q pour les composites réalisés avec PEOBV.

La valeur entre 1 et 2 est cohérente avec la nature bidimensionnelle des images étudiées. Une valeur de 1 indique un objet de structure complexe alors qu'une valeur de 2 indique une surface plutôt simple. Dans la publication de Mills [MIL 04] la valeur de D_Q est comprise entre 2 et 3. Ils utilisent en effet un logiciel qui réalise une approximation de type 3D box counting tandis que dans notre cas ImageJ réalise une approximation de type 2D. Si les images ont une nature tridimensionnelle, D_Q sera comprise entre 2 et 3. Dans une dispersion avec des agglomérats, le système est complexe tandis que dans le cas d'une bonne dispersion, les particules sont plus sphériques et la dimension fractale augmente.

Lorsque le taux de charge augmente, la dimension fractale augmente. En plus, une diminution de la dispersion des dimensions fractales (polyfractalité) avec le taux de charges est observée.

Cette dispersion peut être calculée avec le rapport $D(Q=0)/D(Q=10)$. Une image avec une complexité homogène présente une dimension fractale presque constante (faible polyfractalité), et donc il n'y a pas de pente dans les courbes de D_Q en fonction de Q . Si les objets sont peu complexes D_Q tend vers 2. Pour Mills [MIL 04], une pente dD_Q/dQ plus importante indique une mauvaise dispersion.

Dans la figure 2.19, une diminution de la polyfractalité avec le taux de charge est clairement observée. Généralement elle est plus importante pour les composites réalisés avec PEOBV.

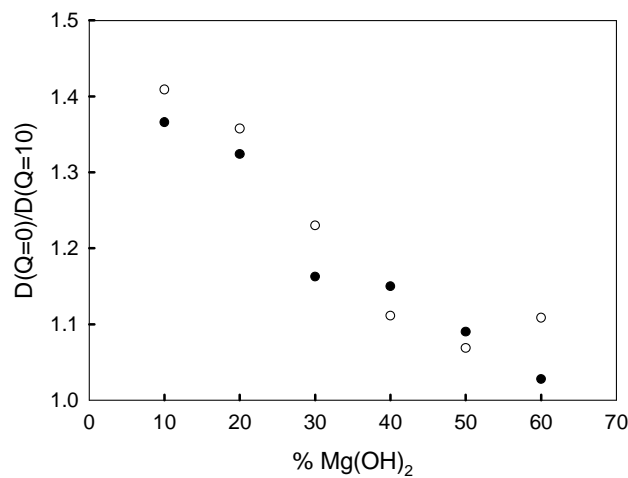


Figure 2.19 : Représentation de la pente des courbes de D_Q en fonction de Q pour différents taux de charge, \blacksquare PEOHV et \circ PEOBV.

Les objets présents sur les images des composites avec PEOHV sont moins complexes qu'avec PEOBV. La pente des courbes D_Q en fonction de Q est inférieure pour les composites avec PEOHV, à l'exception des mélanges chargés à 40 et 50%. La dispersion est donc meilleure avec PEOHV. Les figures 2.20 et 2.21 montrent la variation de la distribution de singularités $f(\alpha)$ pour les composites à différents taux de charge pour les deux matrices.

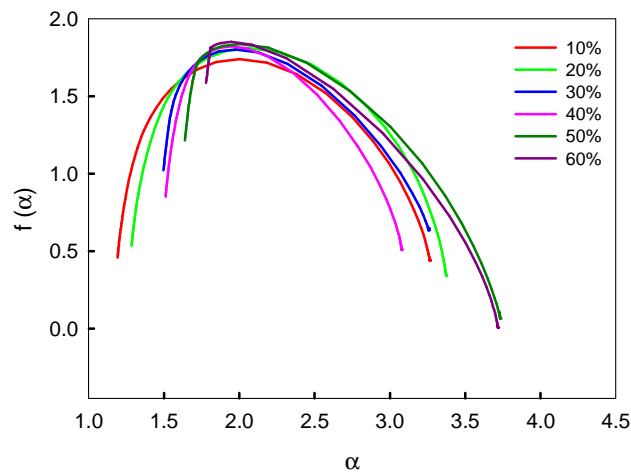


Figure 2.20 : Spectre multifractal de $f(\alpha)$ pour les composites réalisés avec PEOHV.

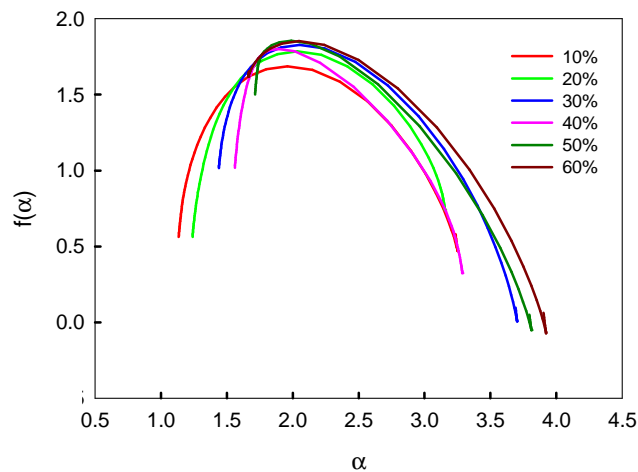


Figure 2.21 : Spectre multifractal de $f(\alpha)$ pour les composites réalisés avec PEOBV.

La forme de la cloche varie en fonction du taux de charge : sa largeur diminue et la valeur minimale de α diminue. Mills [MIL 02] rapporte aussi une diminution de la largeur de la cloche avec l'ajout de charges. Curieusement pour un taux de charge de 30% de $Mg(OH)_2$, il affirme que la présence d'agglomérats produit un resserrement de la cloche et la valeur de α minimale diminue. Il faut cependant remarquer que dans les travaux de Mills, aucun seuillage des images n'a été réalisé, et dans le cas d'une bonne dispersion, le nombre de pixels correspondant à des objets n'est pas le même qu'avec une mauvaise dispersion, dans laquelle on trouvera plus de pixels « objets » du fait des gros agglomérats dans l'image. Comme le taux de charge influence les courbes $f(\alpha)$ il faut être circonspect sur ces résultats : la forme ressermée de la courbe peut être provoquée par une plus grande quantité de pixels objet et pas

par une répartition plus ou moins homogène d'un nombre constant de pixels. Dans notre cas, nous avons réalisé des images assez grandes pour représenter correctement la dispersion. Dans les travaux de Mills, la dispersion était si mauvaise que même avec un faible grandissement, les images n'étaient pas représentatives. De plus, nous avons réalisé un seuillage surfacique de manière à assurer que la quantité de charges représentée correspond effectivement à la fraction théorique introduite.

3.2.2 Influence du temps de mélangeage

Les courbes présentées par la suite, figures 2.22 et 2.23 montrent la variation de D_Q pour les composites à différents temps de mélangeage avec chacune des matrices.

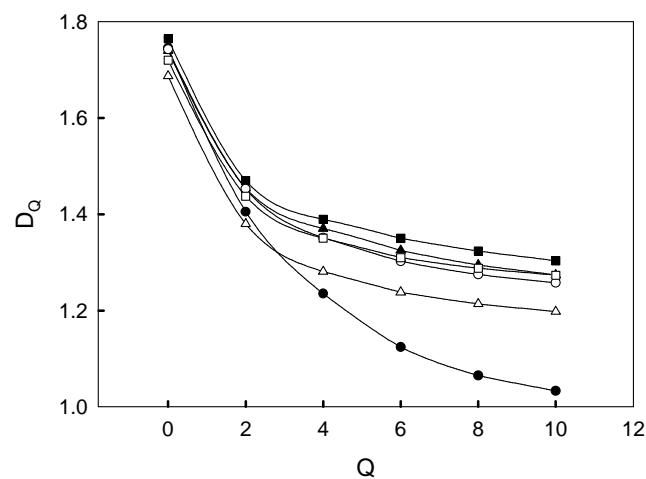


Figure 2.22 : D_Q en fonction de Q pour les mélanges chargés à 10%.
 ● PEOHV 2min ■ PEOHV 6min ▲ PEOHV 10min, ○ PEOBV 2min
 □ PEOBV 6min △ PEOBV 10min

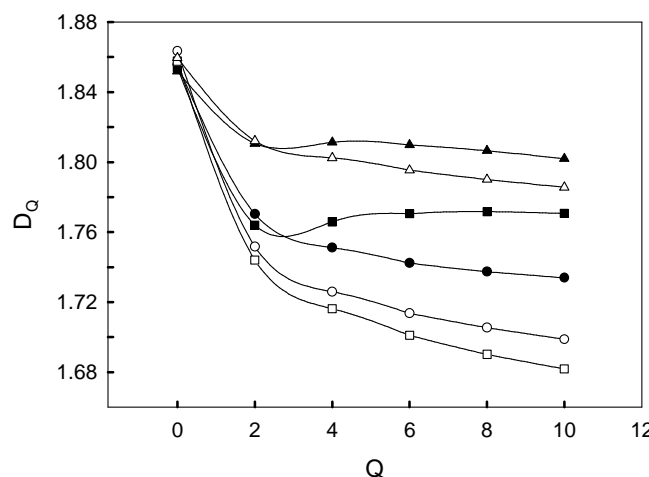


Figure 2.23 : D_Q en fonction de Q pour les mélanges chargés à 60%.
 ● PEOHV 2min ■ PEOHV 6min ▲ PEOHV 10min, ○ PEOBV 2min
 □ PEOBV 6min △ PEOBV 10min

Le temps de mélangeage n'a pas d'influence significative sur la dimension fractale à bas taux de charge sauf pour les temps très courts. Pour les composites à 60% en masse de $Mg(OH)_2$, une mauvaise dispersion est présente pour PEOBV à 2 et 6 min et pour PEOHV à 2 min. Dans tous les cas, la dispersion de 60% en masse de charge est plus efficace avec PEOHV, les valeurs de D_Q étant toujours supérieures pour le même temps de mélangeage (figure 2.23).

Le tableau 2.7 présente les mesures de $D(0)/D(10)$ pour les composites chargés à 10 et 60% en masse de charge avec les deux matrices en fonction du temps de mélangeage. Une amélioration est observée en fonction du temps de mélangeage pour les composites avec la matrice la plus visqueuse. Pour la matrice la moins visqueuse, cette amélioration devient importante seulement avec les temps de mélangeage longs.

Tableau 2.7 : $D(0)/D(10)$ en fonction du temps de mélangeage pour les composites à 10 et 60% de charge avec chacune des matrices.

Matrice	Taux de charge (%)	Temps de mélangeage (min)	$D(0)/D(10)$
PEOHV	10	2	1.689
		6	1.353
		10	1.365
PEOBV	10	2	1.367
		6	1.35
		10	1.40
PEOHV	60	2	1.07
		6	1.047
		10	1.027
PEOBV	60	2	1.097
		6	1.104
		10	1.041

3.2.3 Influence de la vitesse de rotation des rotors

Les figures 2.24 et 2.25 montrent la variation de D_Q en fonction de Q pour les composites réalisés à 10% et à 60% en masse de $Mg(OH)_2$ pour les différentes vitesses de rotation des rotors.

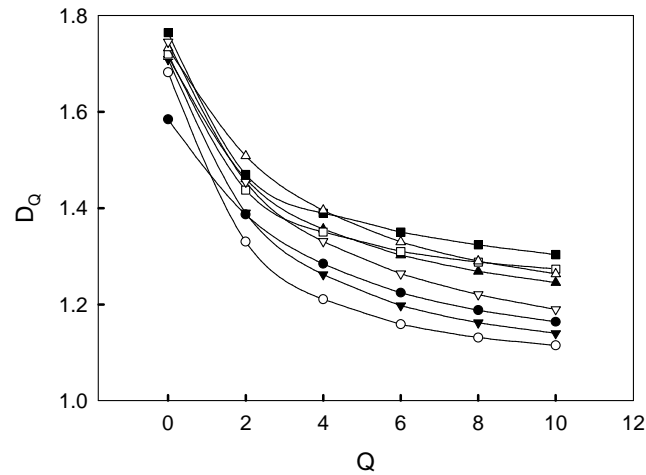


Figure 2. 24 : D_Q en fonction de Q pour les mélanges chargés à 10% à différentes vitesses de rotation des rotors. ● PEOHV 14tr/min, ■ PEOHV 28.5tr/min, ▲ PEOHV 56tr/min, ▼ PEOHV 100tr/min, ○ PEOBV 14tr/min, □ PEOBV 28.5tr/min, △ PEOBV 56tr/min, ▽ PEOBV 100tr/min

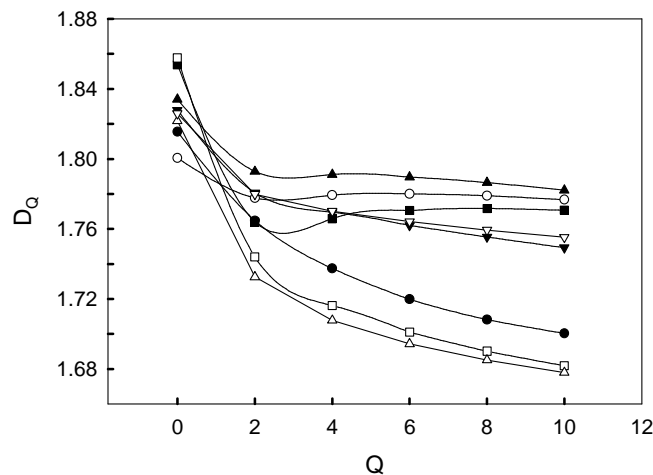


Figure 2.25 : D_Q en fonction de Q pour les mélanges chargés à 60% à différentes vitesses de rotation des rotors. ● PEOHV 14tr/min ■ PEOHV 28.5tr/min ▲ PEOHV 35tr/min, ▼ PEOHV 56tr/min ○ PEOBV 14tr/min □ PEOBV 28.5tr/min △ PEOBV 35tr/min, ▽ PEOBV 56tr/min

Pour les composites contenant 10% en masse de charge, il n'y a pas de variation significative de l'allure des courbes en fonction de la vitesse de rotation des rotors. Le mélange avec la matrice PEOBV à 14 tr/min est celui qui présente la plus mauvaise dispersion.

Dans le cas des composites à 60% de charge, il n'y a pas de différence de l'allure des courbes sauf pour PEOHV à 14 tr/min et PEOBV à 28.5 et 35 tr/min qui présentent des objets plus complexes.

Les figures 2.26 et 2.27 montrent les spectres de la distribution de singularités pour les composites à 10% de taux de charge.

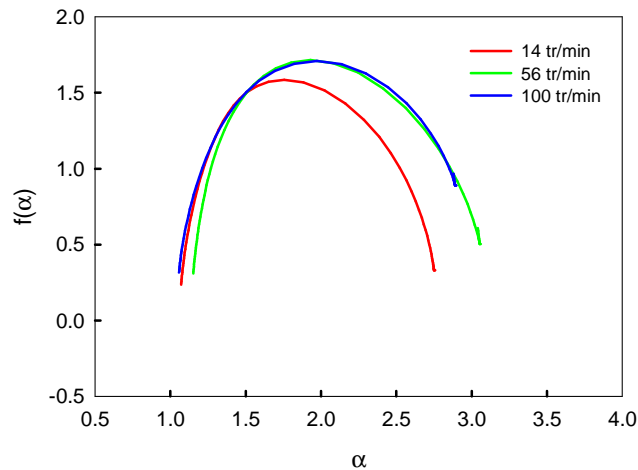


Figure 2.26 : Spectre multifractal de $f(\alpha)$ pour les composites réalisés avec PEOHV et 10% de charge à différentes vitesses de rotation des rotors dans le mélangeur interne.

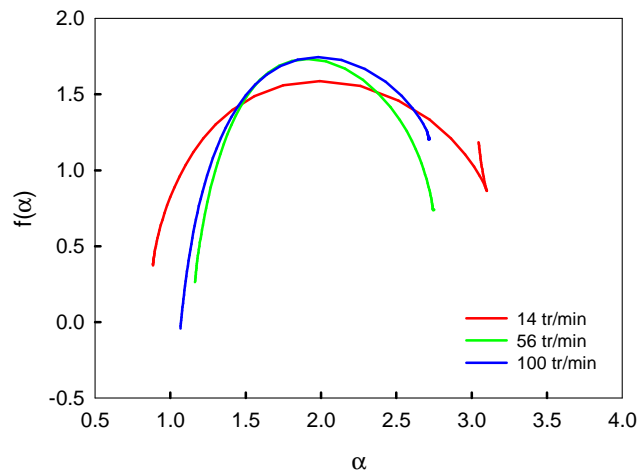


Figure 2.27 : Spectre multifractal de $f(\alpha)$ pour les composites réalisés avec PEOBV et 10% de charge à différentes vitesses de rotation des rotors dans le mélangeur interne.

Dans les deux matrices, les composites réalisés à 14 tr/min montrent un comportement différent signe d'un état de dispersion particulier. Selon Mills [MIL 02] une distribution de $f(\alpha)$ plus large indique la présence d'agglomérats mais la quantité de charge influence également cette forme. Le seul point commun concernant la courbe à 14 tr/min avec les deux matrices concerne la valeur maximale de $f(\alpha)$ qui est toujours plus faible dans ce cas.

Les figures 2.28 et 2.29 montrent les spectres de la distribution de singularités pour les composites à 60% de taux de charge.

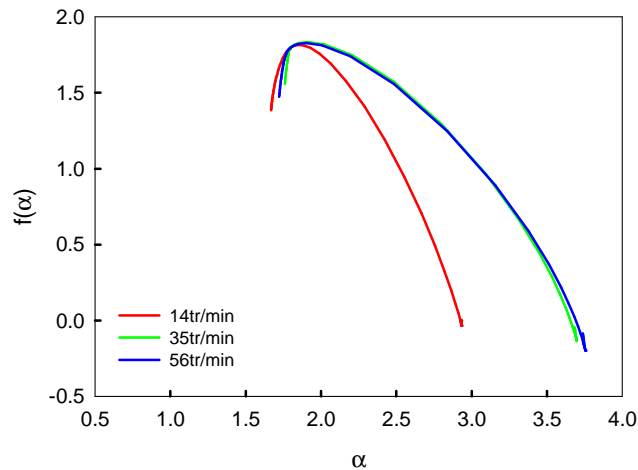


Figure 2.28 : Spectre multifractal de $f(\alpha)$ pour les composites réalisés avec PEOHV et 60% de charge à différentes vitesses de rotation des rotors dans le mélangeur interne.

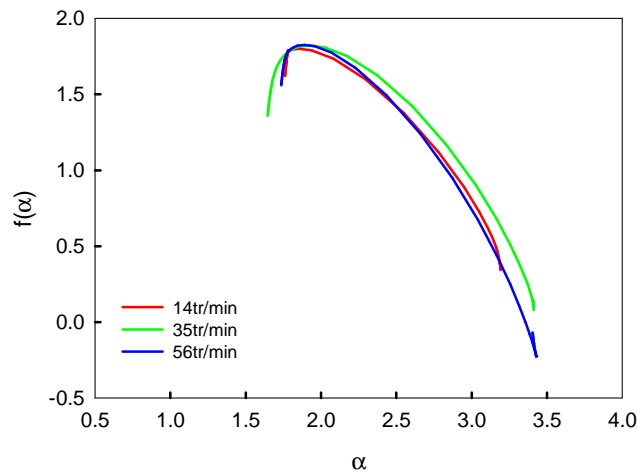


Figure 2.29 : Spectre multifractal de $f(\alpha)$ pour les composites réalisés avec PEOBV et 60% de charge à différentes vitesses de rotation des rotors dans le mélangeur interne.

Là encore, la différence concerne les composites réalisés avec PEOHV à faible vitesse de cisaillement. De même que pour les composites avec cette même matrice à 10% de charge, la largeur de la courbe est plus faible. Aucune différence significative n'a été observée avec PEOBV.

Une simulation a été réalisée avec des images modèles de différents états de dispersion (Figure 2.30). Pour effectuer ces modèles, nous avons utilisé des sphères de rayon $R=2$ et pour former des agglomérats, le nombre de particules utilisées est de 5. Le pourcentage de charges serait celui équivalent à 10% en masse de charge. Des images avec différents taux d'agglomérats ont été créées de façon aléatoire pour la même fraction volumique de charge.

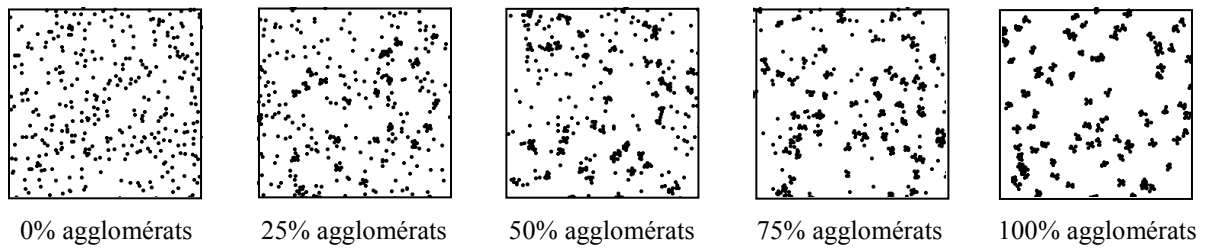


Figure 2.30 : Images générés avec un programme simulant différents états de dispersion.

Par la suite, une analyse multifractale a été réalisée avec les images modèles. La figure 2.31 montre le spectre $f(\alpha)$.

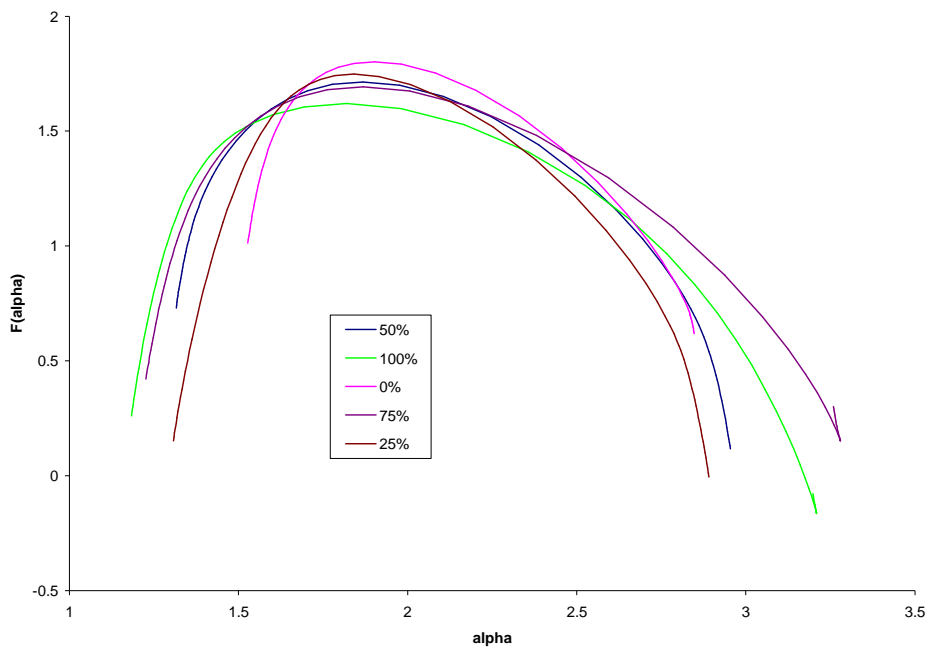


Figure 2.31 : Spectre multifractal des images modèles des différents états de dispersion. En encart les pourcentages d'agglomérats présents dans l'image.

Dans la figure 2.31 la valeur maximale de $f(\alpha)$ diminue lorsque la quantité d'agglomérats augmente. Ceci est cohérent avec la présence d'agglomérats dans les composites à 14 tr/min. Le taux d'agglomération est donc responsable de la diminution du maximum de $f(\alpha)$.

3.2.4 Conclusions sur l'analyse fractale de l'état de dispersion

Etant donné l'utilisation réduite de cette technique dans la littérature pour la caractérisation de l'état de dispersion des charges, l'analyse a été difficile. Cependant des conclusions peuvent être retenues.

L'état de dispersion des particules au sein de la matrice peut être bien identifié avec les cartographies réalisées avec MEB-EDX. A partir de ces images l'analyse multifractale est facilement réalisable avec le logiciel ImageJ. L'analyse multifractale montre que le taux de charges affecte la dimension fractale et le spectre multifractal.

Pour des temps de mélangeage courts une mauvaise dispersion a été identifiée, les pentes de D_Q en fonction de Q sont élevées. Pour de faibles vitesses de cisaillement, la mauvaise dispersion est identifiée par les courbes de $f(\alpha)$. Un modèle a été réalisé pour expliquer la relation entre la diminution du maximum de $f(\alpha)$ et la présence d'agglomérats.

3.3 Influence de la dispersion sur la cristallinité des composites

La caractérisation calorimétrique et les transitions thermiques des copolymères PEOHV et PEOBV ont été résumées dans le chapitre 1. Le tableau 2.8 rappelle les résultats principaux obtenus à partir de l'analyse des courbes DSC telles que la température de fusion T_f et de cristallisation T_c . La température de fusion est la même pour les deux matrices. La température de cristallisation est plus basse pour PEOBV. L'analyse DSC à 5 et 20°C/min a été réalisée avec une DSC TA Instruments, tandis que celle à 30°C/min a été réalisée avec une DSC Perkin.

Tableau 2.8: Propriétés thermiques des copolymères.

	Vitesse (°C/min)	T_c (°C)	ΔH crist (J/g)	T_f (°C)
PEOHV	5	67.1	61.7	84.4
	20	59	59.1	83
	30	58.6	58.9	
PEOBV	5	62.2	51.2	84.8
	20	54.2	55.3	83.5
	30	54.1	55.7	

L'ajout de charges dans les polymères peut influencer la cristallisation, les charges ayant un effet nucléant, et selon certains auteurs la cristallisation peut être liée à l'état de dispersion. Nous avons étudié ces effets.

3.3.1 Influence du taux de charge

Les figures 2.32 et 2.33 présentent les courbes correspondant à la cristallisation des composites contenant 10, 30 et 60 % en masse d'hydroxyde de magnésium avec chaque matrice. Les balayages ont été réalisés à 30°C/min dans une DSC Perkin. Cette vitesse élevée de refroidissement a pour objectif de faciliter l'identification des transitions thermiques.

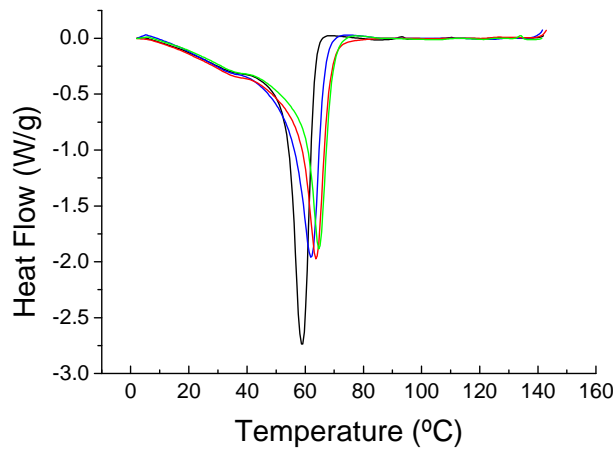


Figure 2.32 : Cristallisation de PEOHV—, PEOHV-10%—, PEOHV-30%— et PEOHV-60%—

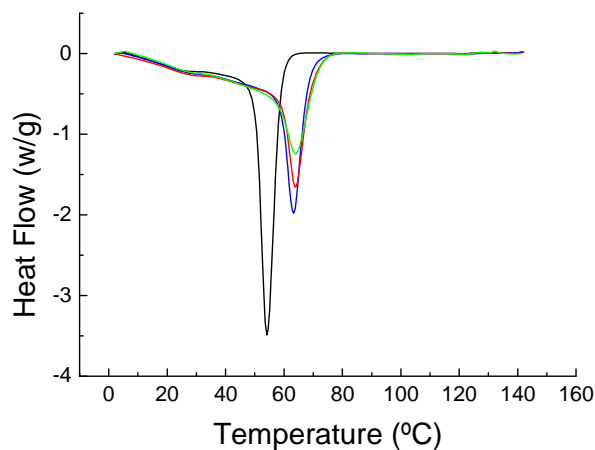


Figure 2.33 : Cristallisation de PEOHV—, PEOHV-10%—, PEOHV-30%— et PEOHV-60%—

Un déplacement progressif du pic de cristallisation vers les hautes températures avec le taux de charge est observé avec PEOHV alors qu'avec PEOBV les températures de cristallisation ne varient pas entre 10 et 60% de charge. A 60% en masse de charge, les deux matrices ont la même température de cristallisation.

Le tableau 2.9 montre la température et enthalpie de cristallisation des composites en fonction du taux de charge.

Tableau 2.9: Température et enthalpie de cristallisation pour les composites en fonction du taux de charge.

Matrice	Taux de charge (%)	Tc (°C)	ΔH cristallisation (J/g)
PEOHV	0	58.6	58.1
	10	61.8	58.0
	30	63.6	61.4
	60	64.6	55.1
PEOBV	0	54.1	56.5
	10	63.3	54
	30	64.1	55.1
	60	64.1	51

3.3.2 Influence de la vitesse de cisaillement

Les courbes présentées par la suite (Figures 2.34, 2.35, 2.36 et 2.37) montrent les thermogrammes pour les composites chargés à 10 et 60 % en masse de $Mg(OH)_2$ réalisés à différentes vitesses de cisaillement dans le mélangeur interne.

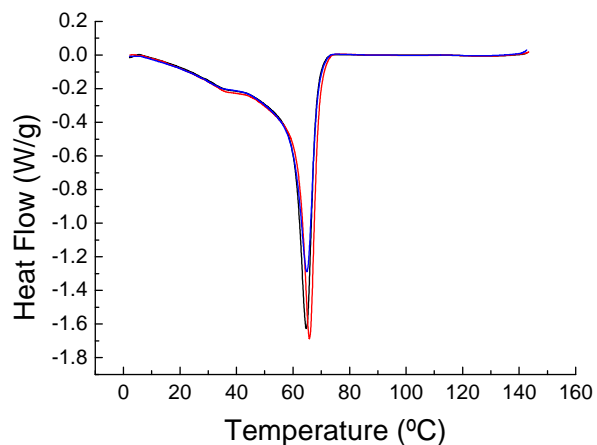


Figure 2.34 : Cristallisation de PEOHV-10%Mg(OH)₂: 14rpm —, 56rpm — et 100rpm —.

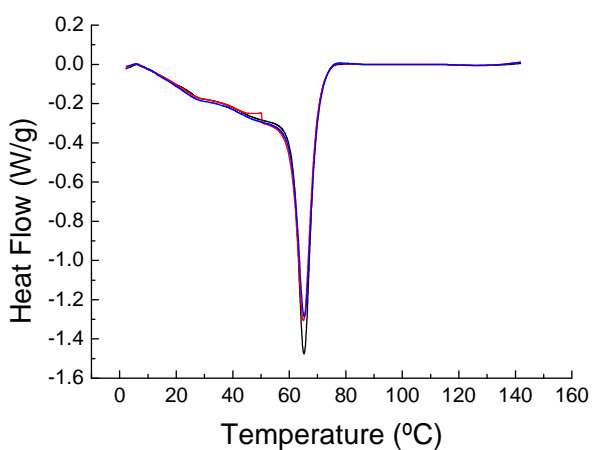


Figure 2.35 : Cristallisation de PEOBV-10%Mg(OH)₂: 14rpm —, 56rpm — et 100rpm —.

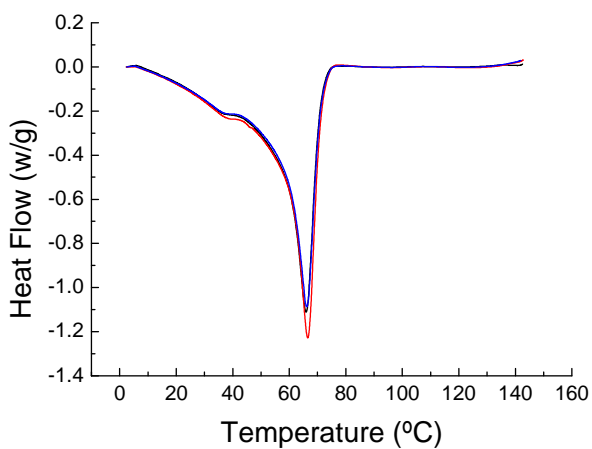


Figure 2.36 : Cristallisation de PEOHV-60%Mg(OH)₂: 14rpm —, 28.5rpm — et 35rpm —.

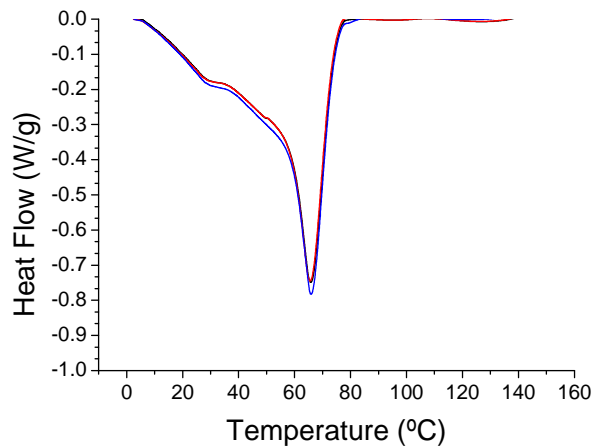


Figure 2.37 : Cristallisation de PEOBV-60%Mg(OH)₂: 14rpm —, 28.5rpm — et 35rpm —.

Ces courbes montrent que l'état de dispersion ne fait pas varier la cristallisation du matériau. Pour un même taux de charge, la même température de cristallisation et le même taux de cristallinité (proportionnel à l'aire du pic) sont observés indépendamment du procédé de mélangeage. L'état de dispersion n'influence pas significativement la cristallisation.

3.3.3 Conclusions sur l'effet de l'état de dispersion sur la cristallisation

L'état de dispersion ne joue pas un rôle essentiel dans la cristallinité du matériau. Même si les paramètres de mélangeage varient, la même température de cristallinité et la même valeur de ΔH sont obtenues en présence ou absence d'agglomérats.

C'est la quantité de charge qui fait varier la cristallisation du matériau et pas l'état de dispersion. L'hydroxyde de magnésium a néanmoins un effet nucléant sur la cristallisation des copolymères car la température de cristallisation augmente avec le taux de charge. L'incrément du taux de cristallinité est le même pour un même taux de charge indépendamment du temps et de la vitesse de cisaillement. Il est donc raisonnable d'affirmer que les propriétés mécaniques ne seront pas influencées par le taux de cristallinité.

3.4 Dispersion et propriétés mécaniques en traction

La dispersion des charges minérales joue un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques du matériau composite. L'influence des paramètres de mélangeage et de la formulation sera indirectement ressentie en termes de propriétés mécaniques.

3.4.1 Influence du taux de charge

Les figures 2.38 et 2.39 montrent les courbes de traction réalisées à une vitesse d'étirement de 10 mm/min pour les composites avec PEOHV et PEOBV à différents taux de charge : 10, 20, 30, 40, 50 et 60% en masse de $Mg(OH)_2$.

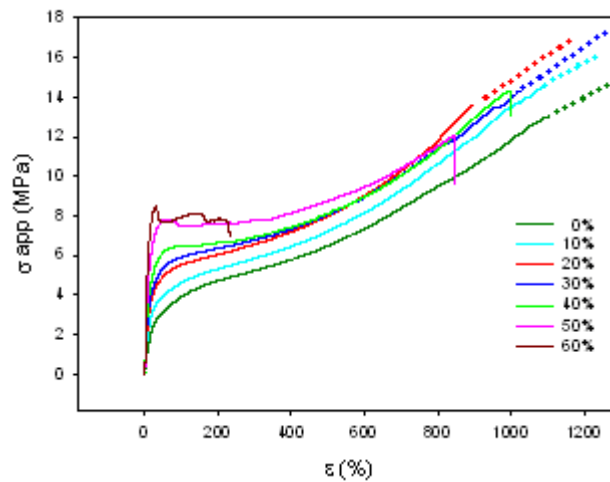


Figure 2.38 : Contrainte apparente mesurée en fonction de l'allongement pour les composites réalisés avec PEOHV.

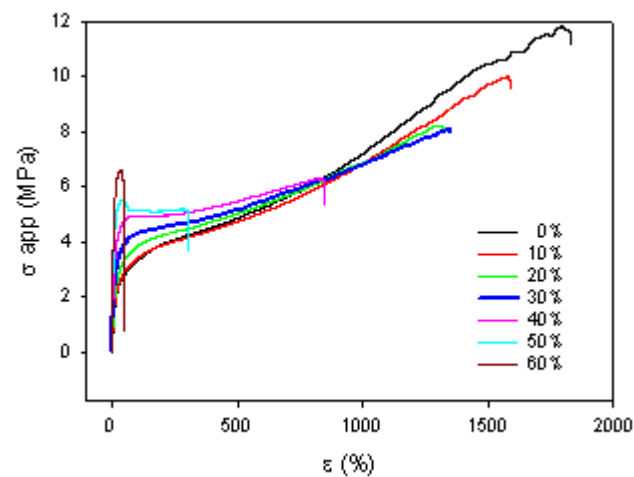


Figure 2.39 : Contrainte apparente mesurée en fonction de l'allongement pour les composites réalisés avec PEOBV.

σ_{app} est la valeur de la contrainte obtenue avant la correction. ϵ est l'allongement en pourcentage. Les figures 2.40 et 2.41 donnent les contraintes corrigées.

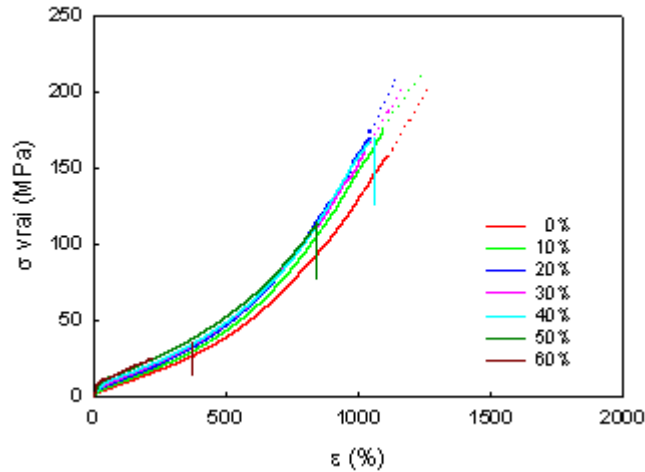


Figure 2.40 : Contrainte vraie mesurée en fonction de l'allongement (ϵ) pour les composites réalisés avec PEOHV

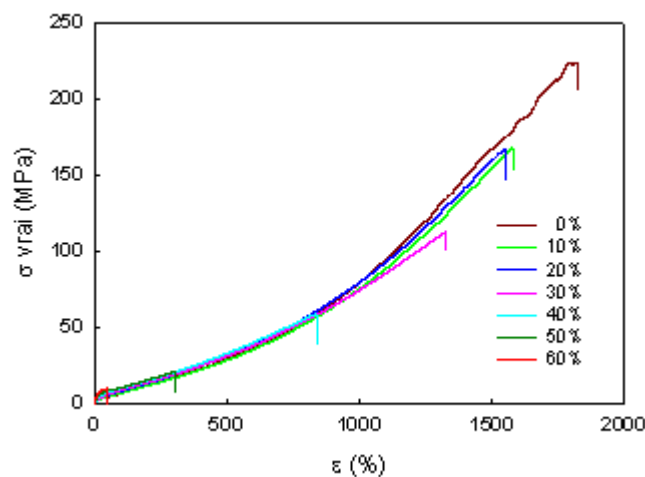


Figure 2.41 : Contrainte vraie mesurée en fonction de l'allongement pour les composites réalisés avec PEOBV.

Les valeurs pour les matrices sans charge n'ont pas pu être mesurées pour PEOHV car l'échantillon glisse avant la rupture quelque soit la vitesse d'étirement. Cependant, le fabricant donne une valeur de 670% pour PEOHV et de 950% pour PEOBV à 508 mm/min [DOW]. Selon le fabricant, les propriétés mécaniques sont meilleures dans le cas de la matrice la moins visqueuse, mais les manipulations ci-dessus contredisent cette assertion. Des manipulations ont été réalisées à 10 mm/min et une rupture de l'échantillon non chargé de PEOBV a été observée alors que nous n'avons pas obtenu de rupture pour PEOHV. De plus la

résistance à la traction pour les composites réalisés avec PEOHV est toujours supérieure à celle observée pour PEOBV.

Les figures 2.42 et 2.43 montrent la variation de l'élongation à la rupture ϵ et de la contrainte critique de rupture corrigée σ_R en fonction du taux de charge et de la matrice utilisée. La contrainte au seuil d'élasticité, calculé à partir des courbes avant correction, est également montrée sur la figure 2.44.

En effet, la contrainte à la limite d'élasticité et le module de Young peuvent être calculés à partir des courbes avant correction. Ces deux paramètres sont obtenus au début de l'étirement, dans ces conditions, nous pouvons encore considérer que la section est constante.

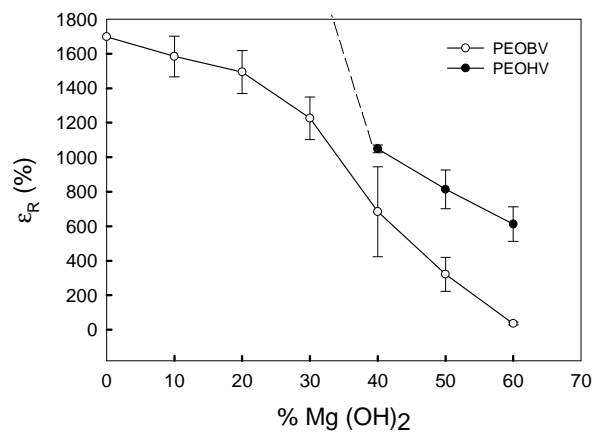


Figure 2.42 : Elongation à la rupture en fonction du taux de charge. La ligne pointillée symbolise les valeurs que nous n'avons pu obtenir à cause du glissement de l'échantillon.

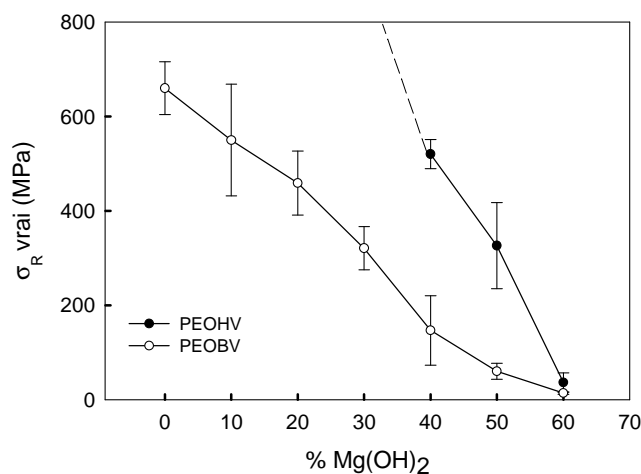


Figure 2.43 : Contrainte à la rupture en fonction du taux de charge. La ligne pointillée symbolise les valeurs que nous n'avons pu obtenir à cause du glissement de l'échantillon.

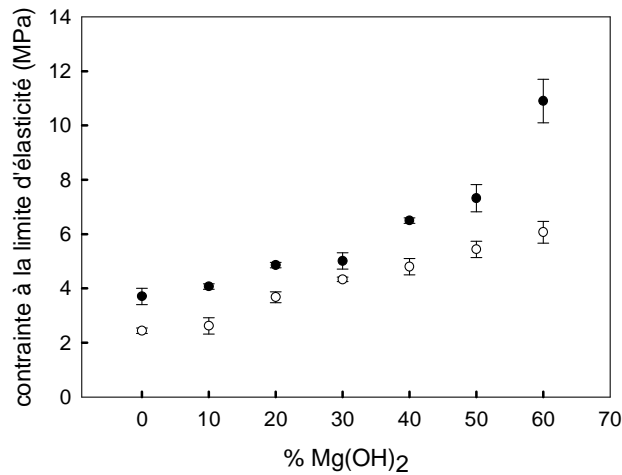


Figure 2.44 : Valeurs de la contrainte à la limite d'élasticité en fonction du taux de charge ●PEOHV et ○PEOBV.

Les propriétés mécaniques, notamment en termes d'allongement et contrainte à la rupture, diminuent avec l'ajout de charge mais ce sont les mélanges avec la matrice la plus visqueuse qui présentent les meilleures propriétés. A partir de 40% en masse, les propriétés mécaniques convergent et à 60% les deux composites ont le même allongement à la rupture. De la même manière la diminution de la contrainte critique à la rupture avec le taux de charge est claire. A 60% en masse de charge, la contrainte critique à la rupture est pratiquement la même pour les deux matrices.

La figure 2.44 montre une augmentation de la contrainte à la limite d'élasticité avec le taux de charge. La figure 2.45 donne la variation de l'allongement relatif qui est le rapport entre l'allongement pour chaque composite et pour la matrice pure $\varepsilon/\varepsilon_0$ en fonction de la quantité de charge pour les composites réalisés avec PEOBV. Pour PEOHV il n'a pas été possible de mesurer l'allongement à la rupture, à cause du glissement des échantillons peu chargés.

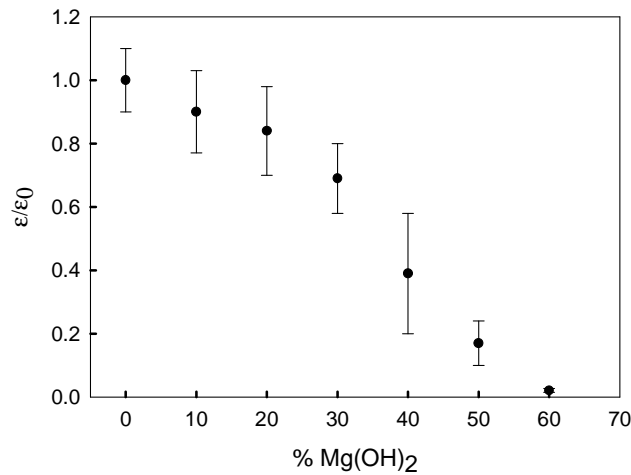


Figure 2.45 : Variation de l'élongation des composites par rapport à l'élongation de la matrice non chargée dans le cas du PEOBV.

Par analogie avec les courbes présentées par Nielsen [NIE 66], il peut être déterminé que le système est de type adhésif. Dans la publication de Nielsen, il représente l'allongement relatif pour un système avec et sans adhésion. Dans les deux systèmes ϵ/ϵ_R diminue avec la fraction volumique. Dans le système sans adhésion la valeur minimale de ϵ/ϵ_R est de 0.7 tandis que dans le système avec adhésion la valeur minimale est de moins de 0.1. Dans notre cas la valeur minimale est inférieure à 0.1.

Le rapport entre la contrainte à la limite d'élasticité pour les différents composites et pour la matrice pure est donné en fonction de la fraction volumique sur la figure 2.46.

Selon Turcsanyi et Pukansky [TUR 88] (Equation 2.15), l'adhésion de la charge à la matrice peut être caractérisée en traçant les courbes de $\ln(\sigma_{rel} = \sigma_c(1+2.5\phi)/\sigma_m(1-\phi))$ en fonction de la fraction volumique ϕ .

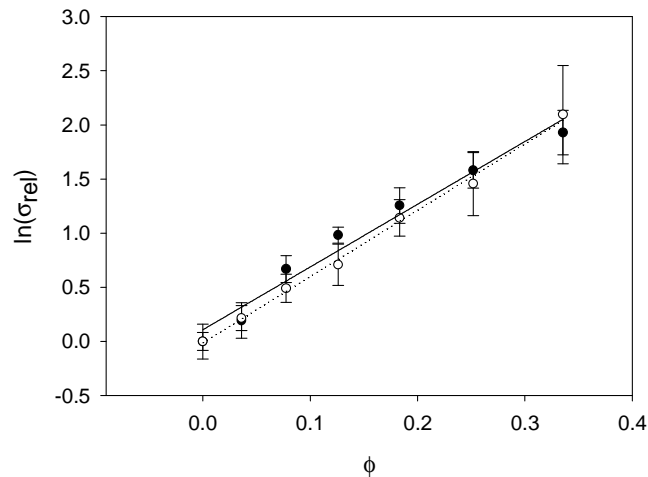


Figure 2. 46 : Dépendance de σ_{rel} avec la fraction volumique de charge.
 ●PEOHV ○PEOBV.

A partir de la pente des droites, les valeurs de B, paramètre d'adhésion, ont été obtenues : $B_{PEOHV}=5.8$ et $B_{PEOBV}=6.1$. La charge présente à peu près la même adhésion avec les deux matrices. Les courbes 2.47 et 2.48 montrent le module de Young E des polymères chargés en fonction de la fraction volumique pour les deux matrices. Le module de Young est obtenu à partir de la pente des courbes de la contrainte apparente en fonction de l'allongement pour des allongements inférieurs à 0.2%. Les modèles de Kerner Nielsen et de Lewis Nielsen ont été utilisés ainsi que le modèle d'Eilers-Van Dijck. Le modèle d'Eilers-Van Dijck (Equation 2.13) est celui qui prédit le mieux les résultats expérimentaux pour les deux matrices, figure 2.47 et 2.48. Il sous estime néanmoins les valeurs expérimentales.

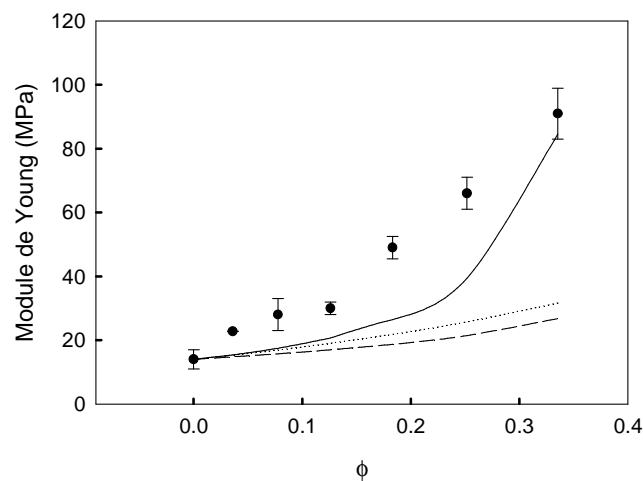


Figure 2.47 : Variation du module de Young en fonction de la fraction volumique pour PEOHV. ● Valeurs expérimentales, modèle de Kerner-Nielsen, --- modèle de Lewis-Nielsen — modèle d'Eilers.

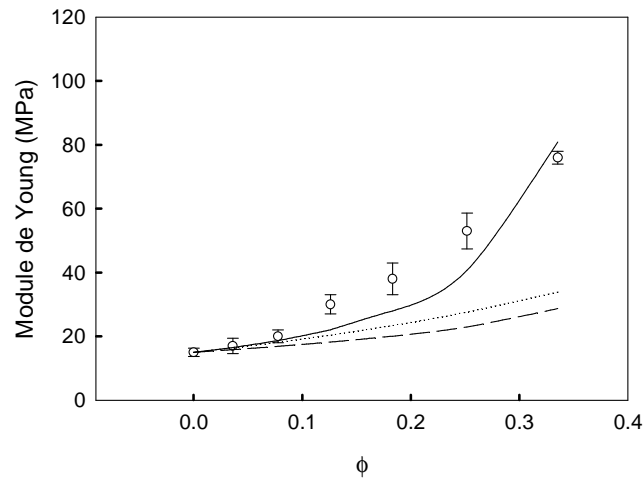


Figure 2.48 : Variation du module de Young en fonction de la fraction volumique pour PEOBV. \circ Valeurs expérimentales, modèle de Kerner-Nielsen, --- modèle de Lewis-Nielsen — modèle d'Eilers.

3.4.2 Influence du temps de mélangeage

Les composites chargés à 60% en masse à 2, 6, et 10 min avec chacune des matrices ont été étudiés. Le comportement pour les composites avec 10% en masse n'a pas été étudié du fait du glissement de l'échantillon avec la matrice la plus visqueuse.

Le tableau 2.10 montre que ce sont les composites avec la matrice la plus visqueuse qui présentent les meilleures propriétés mécaniques. Les agglomérats observés dans la matrice la moins visqueuse ont des effets néfastes. En effet, des macro-agglomérats de charge ont été observés dans ce cas (Figure 2.11).

Tableau 2.10 : Elongation et contrainte à la rupture en fonction du temps de mélangeage.

Matrice	Temps (min)	ϵ_R (%)	σ_R Vrai (MPa)
PEOHV	2	705±220	74±35
	6	690±120	74±21
	10	612±100	52±12
PEOBV	2	25±6	7±0.6
	6	36±6	8±0.3
	10	41±10	7±0.4

Dans le cas de la matrice la plus visqueuse, la dispersion des résultats diminue avec le temps de mélangeage. Ceci est en lien avec une meilleure dispersion de la charge. Dans une bonne dispersion, les particules sont distribuées de manière homogène contrairement au cas où il y a des agglomérats qui contribuent à l'hétérogénéité de l'échantillon.

3.4.3 Influence de la vitesse de cisaillement

Le tableau 2.11 présente l'élongation et la contrainte à la rupture pour les composites à forte teneur en charge avec chaque matrice réalisés à différentes vitesses de rotation dans le mélangeur interne. Le temps de mélangeage est dans tous les cas de 6 min.

Tableau 2.11 : Elongation et contrainte à la rupture en fonction de la vitesse de cisaillement.

Matrice	Vitesse de cisaillement (tr/min)	ϵ_R (%)	σ_R Vrai (MPa)
PEOHV	14	615±210	674±30
	28.5	690±120	74±20
	35	508±160	58±30
	56	620±260	74±40
PEOBV	14	24±6	8±0.6
	28.5	36±6	8.5±0.3
	35	32±7	7.5±0.5

Le phénomène le plus remarquable est la perte de propriétés mécaniques pour les composites réalisés avec 60% de charge avec la matrice la moins visqueuse. L'erreur dans les mesures réalisées avec PEOHV est malgré tout importante (Figure 2.49). Elle peut indiquer une mauvaise dispersion dans le cas des temps courts mais aussi une dégradation de la matrice à haute vitesse de cisaillement comme le confirme la chromatographie d'exclusion stérique où la courbe obtenue pour une matrice fortement cisillée est décalée vers des masses plus petites (Figure 2.50).

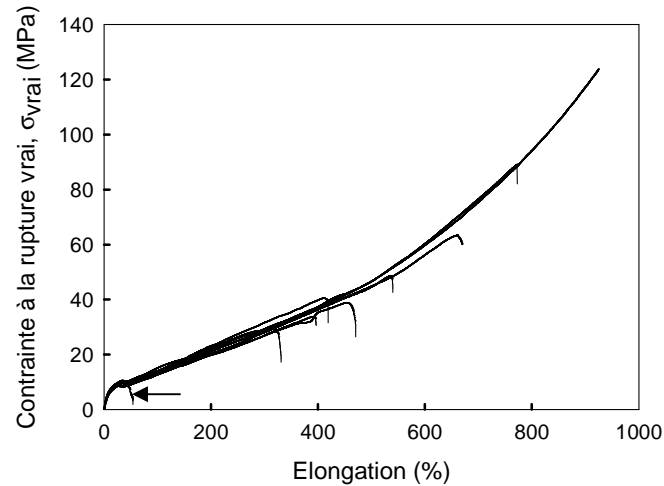


Figure 2.49 : Courbes de traction pour l'échantillon PEOHV avec 60% de charge réalisé en mélangeur interne à 35 tr/min pendant 6 min. La courbe indiquée avec la flèche n'a pas été prise en compte pour le calcul des valeurs moyennes.

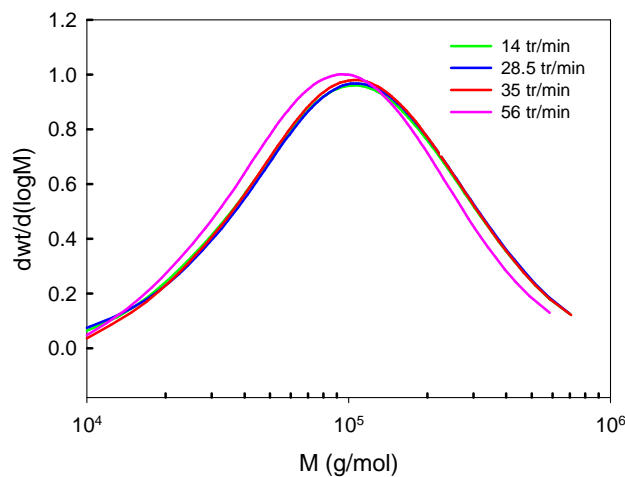


Figure 2.50 : Courbes GPC-SEC des différents composites à 60% en masse de charge avec PEOHV.

L'utilisation de vitesses de cisaillement plus élevées n'améliore pas les propriétés mécaniques pour la matrice la moins visqueuse. La matrice la plus visqueuse présente les meilleures propriétés de traction, malgré l'hétérogénéité des mesures.

3.4.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites

L'ajout de charges minérales diminue considérablement les propriétés mécaniques des composites. Les données fournies par le fabricant indiquent que c'est la matrice la moins visqueuse qui a les meilleures propriétés mécaniques, notamment avec une valeur d'élongation à la rupture plus grande en contradiction avec nos résultats.

Dans tout les cas, ce sont les composites avec la matrice la plus visqueuse qui présentent les meilleures propriétés, la rupture n'apparaissant pas jusqu'à 40% en masse de charge (à des taux de charge inférieures les échantillons ne cassent pas). La capacité à disperser de cette matrice assure la moindre dégradation des propriétés mécaniques.

Les tests de traction montrent l'influence de la dispersion sur les propriétés mécaniques pour les composites réalisés avec PEOHV à 60% en masse de $Mg(OH)_2$ à différents temps de mélangeage. La dispersion de mesures diminue avec le temps de mélangeage, du fait d'une meilleure distribution et dispersion de la charge dans le composite. Les propriétés mécaniques des composites réalisés avec PEOHV sont dans tout les cas meilleures qu'avec PEOBV. L'étude de l'influence de la vitesse de rotation des rotors dans le mélangeur interne montre que la dégradation de la matrice peut affecter les propriétés morphologiques en diminuant l'élongation à la rupture des composites à 60% de charge.

3.5 Influence de la dispersion sur les propriétés de résistance au feu du matériau

L'influence de l'état de dispersion sur les propriétés de résistance au feu a été analysée au cône calorimètre sur des matériaux non chargés et chargés à différent taux de charges. L'influence du temps de mélangeage a été étudiée, en particulier celle de l'état de dispersion, sur les valeurs du temps d'ignition et de la chaleur dégagée lors de la combustion.

Les images de la figure 2.51 montrent les cendres après combustion des composites avec chaque matrice à 10% en masse de charge réalisées à 2 et 10 minutes de temps de mélangeage, il n'y a pas de variations significatives du comportement. Une couche d'oxyde de magnésium se forme mais elle n'est pas homogène elle est craquelée.

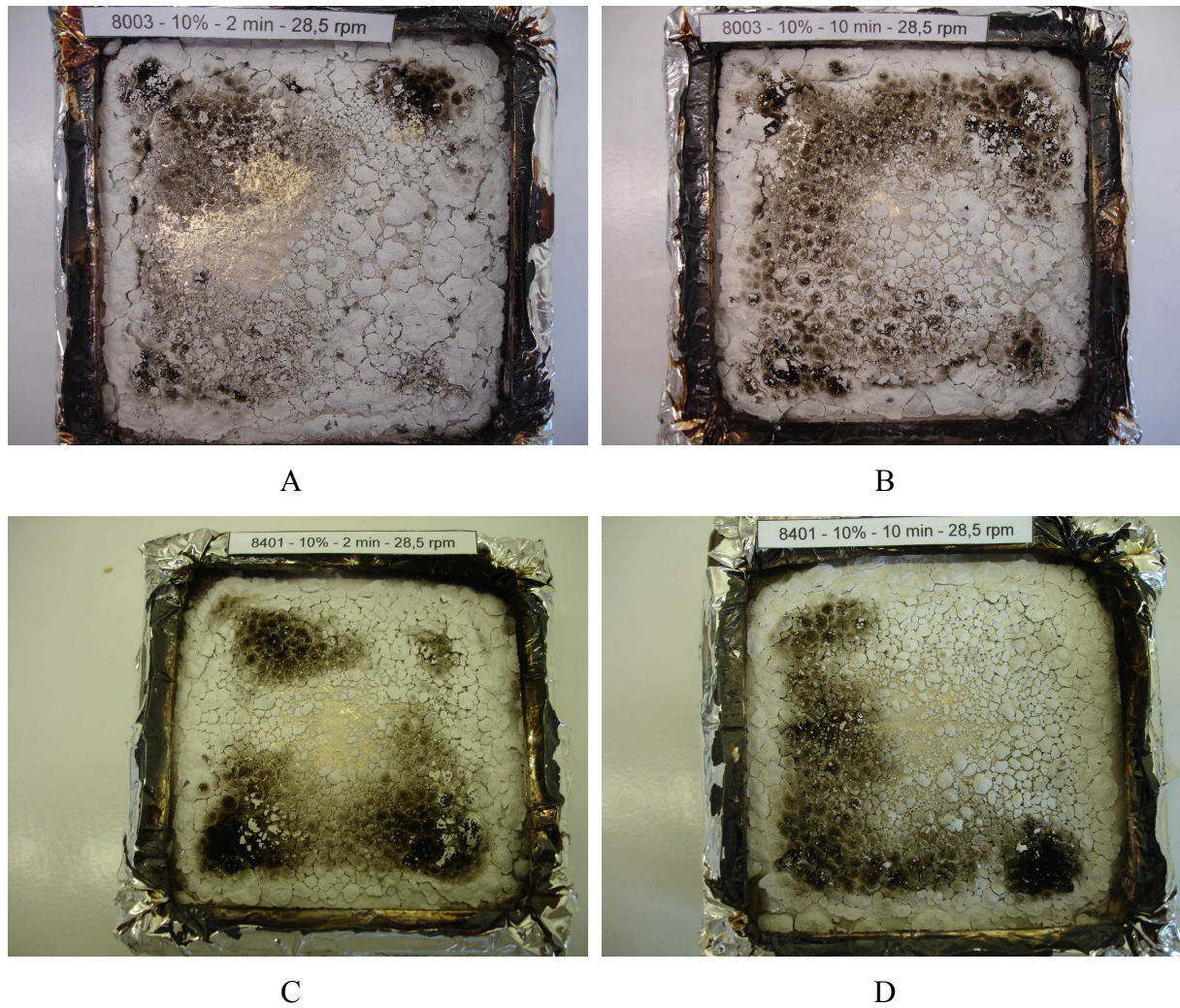
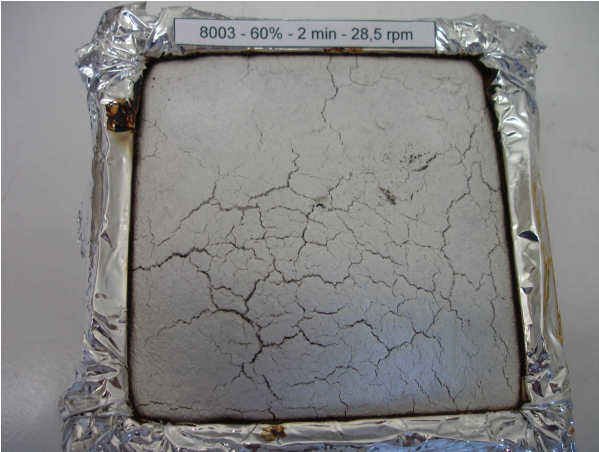
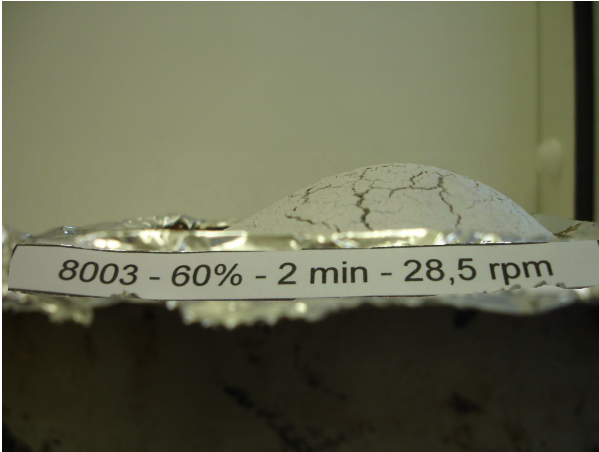


Figure 2.51 : Images des composites après combustion en cône calorimètre. PEOHV chargé à 10% réalisé avec un temps de mélangeage de 2min (A) et de 10 min(B). PEOBV chargé à 10% réalisé avec un temps de mélangeage de 2min (C) et de 10 min(D).

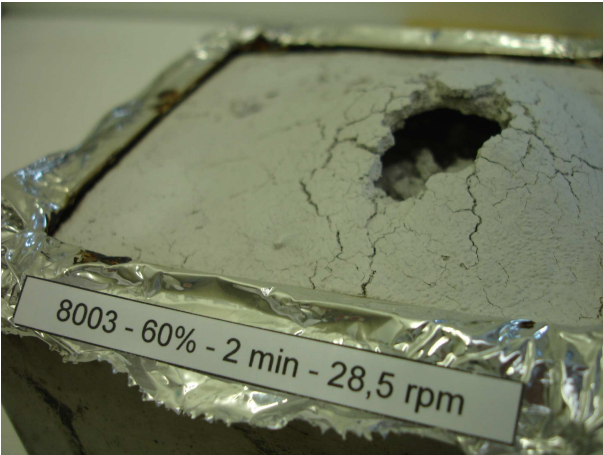
Les images de la figure 2.52 concernent les composites chargés à 60% en masse de charge. Une couche d'oxyde de magnésium se forme également et quelques fissures apparaissent.



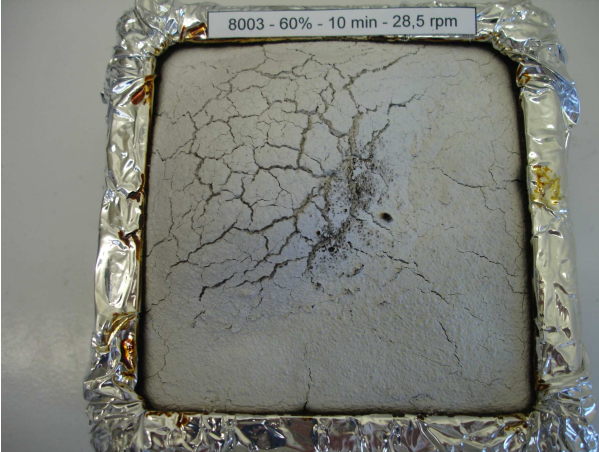
A



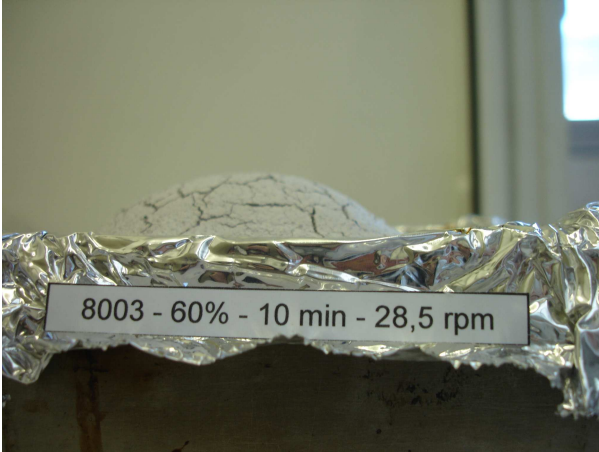
B



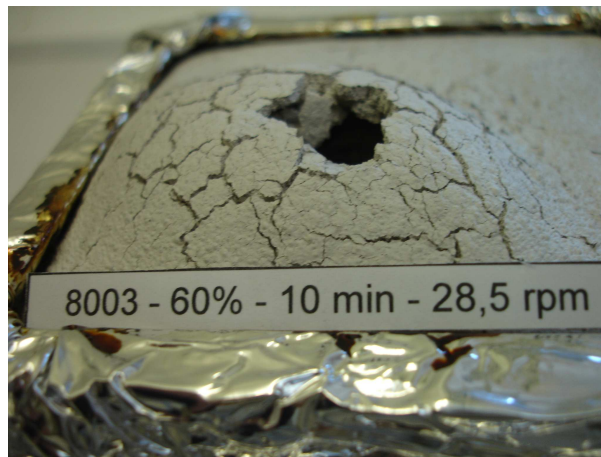
C



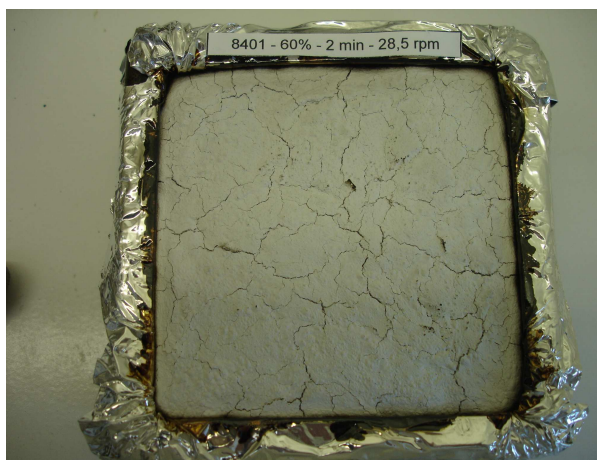
D



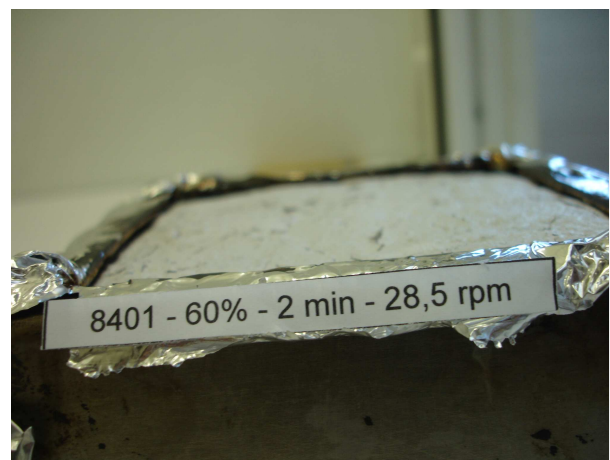
E



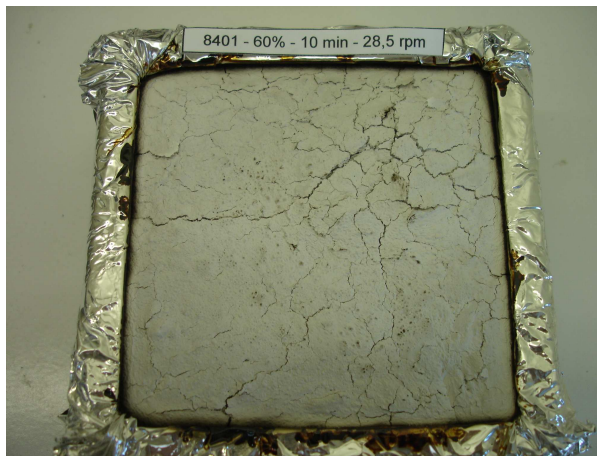
F



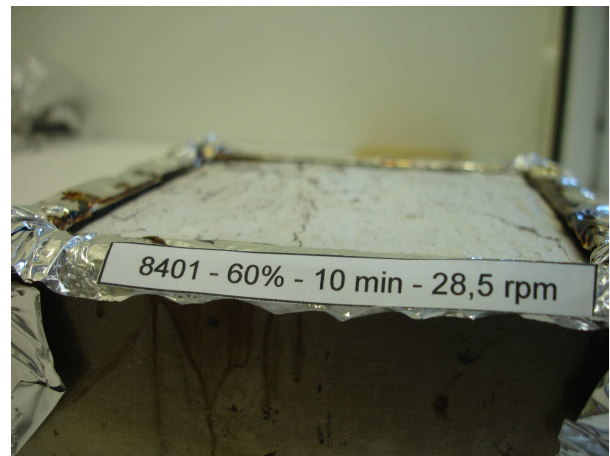
G



H



I



J

Figure 2.52 : Images des composites après combustion en cône calorimètre. PEOHV chargé à 60% réalisé avec un temps de mélangeage de 2min (A, B, C) et de 10 min(D, E, F). PEOBV chargé à 60% réalisé avec un temps de mélangeage de 2min (G, H) et de 10 min (I, J).

La différence la plus importante est le gonflement de l'échantillon réalisé avec la matrice la plus visqueuse, qui apparaît dans tous les cas et pour tous les temps de mélangeage. Dans le cas de la matrice la moins visqueuse ce gonflement n'apparaît pas.

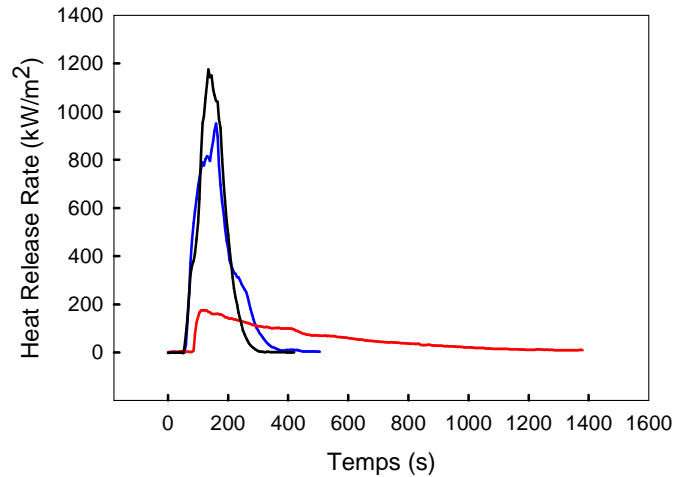


Figure 2.53 : Variation de la chaleur dégagée par mètre carré au cours du temps en fonction du taux de charge PEOHV avec —0%Mg(OH)₂, —10%Mg(OH)₂ et —60%Mg(OH)₂.

La figure 2.53 présente une courbe de chaleur dégagée pendant la combustion de la matrice PEOHV pure ainsi que pour cette matrice chargée avec 10 et 60% en masse de charge. L'ajout de 10% de charge n'augmente pas le temps d'ignition, il diminue légèrement la quantité de chaleur dégagée pendant la combustion, le pic de HRR diminue. La courbe à 60% justifie la nécessité d'introduire 60% de charge. En effet, l'introduction de 60% de charge produit une retardation de l'ignition (le temps d'ignition augmente de 55 à 90 secondes). La vitesse de dégagement de chaleur est considérablement diminuée.

Les figures 2.54 et 2.55 représentent les courbes de chaleur dégagée en fonction du temps pour les composites à 10 et 60% de charge à différents temps de mélangeage.

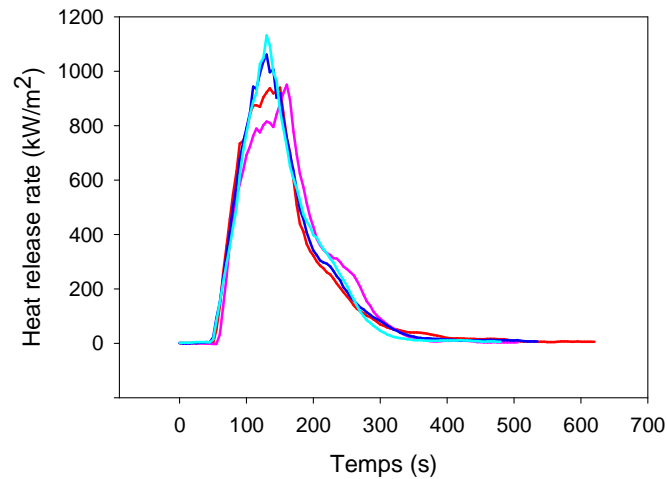


Figure 2.54 : Variation de la chaleur dégagée par mètre carré au cours du temps en fonction du temps de mélangeage pour des composites contenant 10% en masse de charge pour PEOHV (— 2min et — 10min) et pour PEOBV (— 2min et — 10 min)

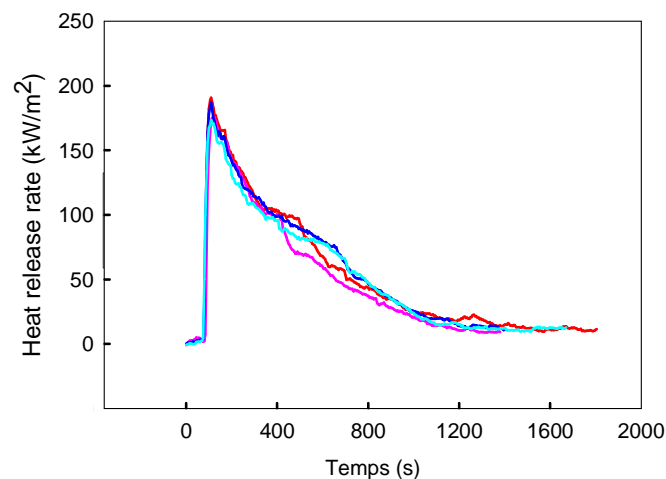


Figure 2.55 : Variation de la chaleur dégagée par mètre carré au cours du temps en fonction du temps de mélangeage pour des composites contenant 60% en masse de charge pour PEOHV (— 2min et — 10min) et pour PEOBV (— 2min et — 10 min)

Le temps de mélangeage long, synonyme d'une meilleure dispersion, diminue le pic de chaleur dégagée pour les composites à 10% de taux de charge (Figure 2.54). Pour les composites à forte teneur en charge, nous n'observons pas de diminution du pic du HRR mais une diminution de l'énergie de combustion est notée (Figure 2.55). Dans la figure 2.55 nous voyons un épaulement vers 400 s pour PEOHV et un peu avant 800 s pour PEOBV, indiquant la rupture de la première couche d'oxyde de magnésium formé. Le tableau 2.12 résume les paramètres de résistance au feu des matériaux chargés à 60% en masse de $Mg(OH)_2$.

Tableau 2.12: Performance des matériaux en fonction de la formulation et du temps de mélangeage.

Nom	Energie (KJ/m ²)	Réduction d'énergie par rapport à la matrice non chargée
PEOHV	119200	
PEOHV-60%Mg-2min	78700	34%
PEOHV-60%Mg-10min	66880	44%
PEOBV	109200	
PEOBV-60%Mg-2min	77100	29%
PEOBV-60%Mg-10min	75400	30%

Ces valeurs montrent une meilleure résistance au feu des matériaux réalisés avec la matrice la plus visqueuse. Une amélioration supplémentaire de la résistance au feu est observée pour la matrice PEOHV à long temps de mélangeage indiquant la nécessité d'améliorer l'état de dispersion. Dans le cas de la matrice la moins visqueuse, même pour des temps de mélangeage de 10 min des agglomérats ont été identifiés et l'efficacité est moindre même à fort taux de charge.

4. Bilan sur la caractérisation du mécanisme global de dispersion et sur l'influence des paramètres étudiés

L'étude du mécanisme global de dispersion a été réalisée dans un mélangeur interne. Différents paramètres influençant la dispersion des charges ont été variés : le taux de charge, le temps de mélangeage et la vitesse de rotation des rotors.

L'état de dispersion a été caractérisé par différentes méthodes : microscopie électronique à balayage couplées au détecteur de rayons X, test de traction et dimension fractale. Ces techniques de caractérisation ont montré leur utilité pour l'analyse de la dispersion de composites à forte teneur en charge.

La microscopie électronique à balayage couplée au détecteur de rayons X permet d'obtenir des cartographies qui peuvent être analysées par la suite par analyse d'image sans problèmes de rugosité de l'échantillon.

Les mesures en calorimétrie différentielle à balayage mettent en évidence un effet nucléant de la charge. La température de cristallisation augmente avec l'ajout de charge mais ne varie pas significativement avec l'état de dispersion.

L'ajout de forts taux de charge détériore fortement les propriétés mécaniques des composites. Les modèles de Pukansky et d'Eilers van Dijck représentent correctement les mesures expérimentales et permettent de déterminer qu'il y a adhésion charge-matrice. Le temps de mélangeage améliore les propriétés mécaniques des composites réalisés avec la matrice la plus visqueuse. A des vitesses de rotation des rotors élevées, la dégradation de la matrice nuit aux effets de la dispersion et donc aux propriétés mécaniques. Dans tous les cas, les composites avec la matrice la moins visqueuse présentent des propriétés mécaniques inférieures à ceux réalisés avec la matrice la plus visqueuse pour n'importe quel taux de charge.

Des taux de charge de 60% sont nécessaires pour obtenir une amélioration significative de la résistance au feu. Une meilleure dispersion améliore la résistance au feu du matériau avec diminution de l'énergie dégagée lors de la combustion. Un gonflement de la couche de MgO est observé pour les composites réalisés avec PEOHV tandis que ce comportement n'est pas aperçu dans le cas du PEOBV.

L'analyse multifractale a été utilisée comme technique complémentaire de caractérisation de l'état de dispersion.

Il ressort de cette étude que l'état de dispersion peut être amélioré avec le temps de mélangeage et la vitesse de cisaillement mais la viscosité de la matrice est le facteur le plus favorable à la dispersion.

En ce qui concerne le mécanisme global de dispersion, il varie en fonction du taux de charge et de la matrice utilisée. Le tableau montre le mécanisme présent dans chaque cas. Cependant, des mécanismes de dispersion supplémentaires telle que la collision doivent être attendus comme résultat d'une concentration en charge plus importante que lors de l'étude du mécanisme élémentaire.

Tableau 2. 13 : Mécanisme de dispersion selon la matrice utilisée.

Matrice	Taux de charge (%masse)	
	10	60
PEOBV	Erosion	Rupture
PEOHV	Rupture	Rupture

Références

- [BAF 03] Bafna A., Beaucage G., Mirabella F., Mehta S. - 3D Hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films – *Polymer*, 2003, 44, 1103-1115
- [BRO 02] Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Mignard, N., Prochazka, F. – On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch - *Applied Rheology*, (2002), 12, 192-200
- [BOO 63] Boonstra B. B., Medalia A. I. - Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates - *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, 36, 115-142
- [BOU 00] Bouchet J., Carrot C., Guillet J., Boiteaux G., Seytre G., Pineri M. - Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept - *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40, 1, 36-45
- [CHH 89] Chhabra A., Jensen R. V. - Direct determination of the $f(\alpha)$ singularity spectrum - *Physical Review Letter*, 1989, 62, 1327-1330
- [CHE 06] Chen X., Yu J., Guo S. - Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide - *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102, 4943-4951
- [CLE 01] Clément F., Lapra A., Bokobza L., Monnerie L., Ménez P. - Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - application to silica-filled silicone elastomers - *Polymer*, 2001, 42, 6259-6270
- [COO 98] Cook M., Harper J. F. - The influence of magnesium hydroxide morphology on the crystallinity and properties of filled polypropylene - *Advances in Polymer Technology*, 1998, 17, 53-62
- [COR 92] Coran A. Y., Donnet J.-B. - The dispersion of carbon black in rubber. I: Rapid method for assessing quality of dispersion - *Rubber Chemistry and Technology*, 1992, 65, 973-997

[COT 84] Cotten G. R. - Mixing of carbon black with rubber. I: Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque - *Rubber Chemistry and Technology*, 1984, 57, 118-133

[COT 85] Cotten G. R. - Mixing of carbon black with rubber. II: Mechanism of carbon black incorporation - *Rubber Chemistry and Technology*, 1985, 58, 774-784

[DOL 80] Dolezal P. T., Johnson P. S., *Rubber Chemistry and Technology*, 1980, 53, 253

[DOW] <http://dowglobal.ides.com/>

[DUR 00] Durin-France A., Ferry L., Lopez Cuesta J. M., Crespy A. - Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer - *Polymer International*, 2000, 49, 1101-1105

[EIL 41] Eilers H., - Die viskositat von emulsionen hochviskoser stoffe als funktion der konzentration - *Kolloid-Z*, 1941, 97, 313

[ESS 84] Ess J. W., Lin S. Y., Hornsby P. R., Bevis M. J. - Characterisation of dispersion in mineral-filled thermoplastics compounds - *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1984, 4, 7-14

[FIS 02] Fisher I., Siegmann A., Narkis M. - The effect of interface characteristics on the morphology, rheology and thermal behavior of three-component polymer alloys - *Polymer Composites*, 2002, 23, 34-48

[FRE 79] Freakley P. K., Wan Idris W. Y. Visualisation of flow during the processing of rubber in an internal mixer - *Rubber Chemistry and Technology*, 1979, 52, 134-145

[FUJ 91] Fujiyama M., Wakino T. - Structures and properties of injection moldings of crystallization nucleator-added polypropylenes. I, Structure-property relationships - *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42, 2739-2747

[GEL 02] Gelfer M., Avila-Orta C., Liu L., Yang L., Chu B., Hsiao B., Song H., Si M., Manipulating the microstructure and rheology in polymer-organoclay composites - *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42 1841-1851

[GRA 83] Grassberger P. - Generalized dimension and strange attractors - *Physics Letters A*, 1983, 97, 227-230

[HAW 00] Haworth B., Raymond C. L., Sutherland I. - Polyethylene compounds containing mineral fillers modified by acid coatings. 1 : Characterization and processing - *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40, 1953-1968

[HAW 01] Haworth B., Raymond C. L., Sutherland I. - Polyethylene compounds containing mineral fillers modified by acid coatings. 2 : Factors influencing mechanical properties - *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41, 1345-1364

[HER 06] Hermansson A., Hjertberg T., Sultan B. - Distribution of calcium carbonate and silicone elastomer in a flame retardant system based on ethylene-acrylate copolymer, chalk and silicone elastomer and its effect on flame retardant properties - *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 2085-2095

[HES 84] Hess W. M., Swor R. A., Micek E. J. The influence of carbon black, mixing, and compounding variables on dispersion - *Rubber Chemistry and Science*, 1984, 57, 959-1000

[HOL 88] Holloway L. R. - Application of magnesium hydroxide as a flame retardant and smoke suppressant in elastomers - *Rubber Chemistry and Technology*, 1988, 61, 2, 186-193

[HOR 89] Hornsby P. R., Watson C. L. - Mechanism of smoke suppression and fire retardancy in polymers containing magnesium hydroxide filler - *Plastics and Rubber Processing and Application*, 1989, 11, 45-51

[HOR 94] Hornsby P. R. - The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers - *Fire and Materials*, 1994, 18, 269-276

[HOR 95] Hornsby P. R., Watson C. L. - Interfacial Modification of Polypropylene Composites Filled with Magnesium-Hydroxide - *Journal of Materials Science*, 1995, 30, 5347-5355

[HOR 01] Horrocks A. R., Price D., *Fire Retardant Materials*, 2001, Cambridge Ed. Woodhead Publishing Limited

[HUA 06] Huang H., Tian M., Liu L., He Z., Chen Z., Zhang L. - Effects of silicon additive as synergists of Mg(OH)₂ on the flammability of ethylene vinyl acetate copolymer - *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99, 3203-3209

[JOU 07] Jouffrey P., 2007, Formation continue: *Introduction à la Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse Couplée*, Ecole Doctorale St. Etienne

[KAR 04] Karperien A., *FracLac Advanced User's Manual*, 2004, Charles Stuart University Australia, <http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/fracLac/fracLac-manual.pdf>

[KER 56] Kerner E.H. - The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media - *Proceedings of the Physical Society Section B*, 1956, 69, 808-813

[KIM 03] Kim S. - Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene - *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, 41, 936-944

[LEE 95] Lee Y.L., Manas-Zloczower I., Fekete D. L. - Analysis of titanium dioxide agglomerate dispersion in linear low density polyethylene and resulting properties of compounds - *Polymer Engineering and Science*, 1995, Vol. 35, 12, 1037-1045

[LEW 70] Lewis T. B., Nielsen L. E. - Dynamic Mechanical Properties of Particulate- Filled Composites - *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14, 1449-1471

[LIA 95] Liauw C. M., Hurst S. J., Lees G. C., Rothon R. N., Dobson d. C. - Filler surface treatments for particulate mineral/thermoplastic composites - *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 1995, 11, 137-153

[MEN 83] Menczel J., Varga J. - Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene I. Talc as a nucleating agent - *Journal of Thermal Analysis*, 1983, 161-174

[MIL 02] Mills S. L., Lees G. C., Liauw C. M., Lynch S. - Dispersion assessment of flame retardant filler/polymer systems using a combination of X-ray mapping and multifractal analysis - *Polymer testing*, 2002, 21, 941-948

[MIL 04] Mills S. L., Lees G. C., Liauw C. M., Lynch S. - An Improved Method for the Dispersion Assessment of Flame Retardant Filler/Polymer Systems Based on the Multifractal Analysis of SEM Images - *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289, 864-871

[MOS 78] Moseman M., Ingham J. D., *Rubber Chemistry and Technology*, 1978, 51, 970-976

[NIC 71] Nicolais L. - Narkis M., Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region - *Polymer Engineering and Science*, 1971, 11, 194-199

- [NIE 66] Nielsen L. E. - Simple theory of stress-strain properties of filled polymers - *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, Vol.10, 97-103
- [NIE 67] Nielsen L. E. - Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems - *Journal Composites Mat*, 1967, 1, 100-119
- [OSM 05] Osman M. A., Atallah A. - Interparticle and particle–matrix interactions in polyethylene reinforcement and viscoelasticity - *Polymer*, 2005, 46, 9476-9488
- [PAS 04] Pasanovic-Zujo V., Gupta R. K., Bhattarcharya S. N. - Effect of vinyl acetate content and silicate loading on EVA nanocomposites under shear and extensional flow - *Rheologica Acta*, 2004, 43, 99-108
- [PEG 08] Pegel S., Potschke P., Petzold G., Alig I., Dudkin S. M., Lellinger D. - Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts - *Polymer*, 2008, 49, 974-984
- [PUK 97] Pukanszky B., Mudra I., Staniek P. - Relation of crystalline structure and mechanical properties of nucleated polypropylene - *Journal of vinyl and Additive Technology*, 1997, 3, 53-57
- [PUK 99] Pukanszky B., Fekete E. - Adhesion and Surface Modification - *Advances in Polymer Science*, 1999, 139, 109-153
- [REN 94] Renacco E., Kaloustian J., Arfi C., Pauli M., Pastor J. - Etude ATD-ATG du polyéthylène ignifugé par l'hydroxyde de magnésium. Thermal analysis study of polyethylene fireproofe with magnesium hydroxide - *Journal of Thermal Analysis*, 1994, 41, 881-888
- [RIL 90] Riley Q. M., Paynter C. D., McGenity P.M., Adams J.M. - Factors affecting the impact properties of mineral filled polypropylene - *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1990, 14, 85-93
- [SAR 95] Sarkar N., Chaudhuri B. B., - Multifractal and generalized dimensions of gray-tone digital images - *Signal processing*, 1995, 42, 181-190
- [SUE 90] Suetsugu Y. - State of dispersion - Mechanical properties correlation in small particle filled polymer composites - *International Polymer Processing*, 1990, 5, 184-190

[TUR 88] Turcsanyi B., Pukanszky B., Tudos F., Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers - *Journal of Materials Science Letters*, 1988, 7, 160-162

[TRO 92] Trotignon J. P., Demdoun L., Verdu J. - Effect of mineral fillers in low concentration on the mechanical properties of polymeric materials. Part 1: Static and fatigue fracture of polypropylene, qualitative aspects - *Composites*, 1992, 23, 313-318

[ULU 00] Ulutan S., Gilbert M. - Mechanical properties of HDPE/magnesium hydroxide composites - *Journal of Materials Science*, 2000, 35, 2115-2120

[VEL 98] Velasco J. I., Morhain C., Arencon D., Santana O. O., MasPOCH M. L. - Low-rate fracture behaviour of magnesium hydroxide filled polypropylene block copolymer - *Polymer Bulletin*, 1998, 41, 615-622

[WEI 98] Weil E. D., Lewin M., Lin H. S., Enhanced flame retardancy of polypropylene with magnesium hydroxide, melamine and novolac - *Journal of Fire Sciences*, 1998, 16, 383-404

[XIE 02] Xie X. L., Li R. K. Y., Tjong S. C., Mai Y. -W. - Structural properties and mechanical behavior of injection molded composites of polypropylene and sisal fiber - *Polymer Composites*, 2002, 23, 319-328

[YIN 05] Yin J., Zhang Y., Zhang Y. - Deformation mechanism of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide - *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, Vol. 97, 1922-1930

Chapitre 3 : Mécanisme global de dispersion

Caractérisation rhéologique

Résumé

Compte tenu des spécificités des démarches et approches utilisées, nous avons choisi de dédier un chapitre entier à la technique de caractérisation par rhéologie dynamique. En effet, sur la base d'expériences conventionnelles de rhéométrie dynamique en balayage en déformation ou en fréquence sur des composites à plusieurs taux de charge, nous avons identifié des comportements spécifiques liés à la présence ou non d'agglomérats.

Pour le comportement à fort taux de charge en présence d'agglomérats, nous avons utilisé un modèle de la littérature (Leonov) et proposé des modifications afin d'expliquer les phénomènes particuliers.

Les comportements ont ensuite été utilisés pour caractériser les états de dispersion obtenus dans différentes conditions de mélangeage.

Sommaire

1. Bibliographie sur l'effet des charges et agglomérats sur le comportement rhéologique en régime dynamique	141
1.1 Influence des charges et des agglomérats sur le domaine linéaire - Effet Payne.....	141
1.2 Influence des charges sur le comportement en régime dynamique lors des balayages en fréquence	143
1.2.1 Les interactions hydrodynamiques.....	144
1.2.2 Les interactions charge-charge.....	146
2. Matériaux et protocole	148
3. Influence du taux de charge dans un composite bien dispersé (PEOHV).....	148
3.1 Domaine linéaire	149
3.2 Balayage en fréquence	150
3.3 Les interactions hydrodynamiques (cas de faible fraction volumique).....	151
3.4 Comportement de gel (cas de forte fraction volumique).....	152
4. Effet des agglomérats	153
4.1 Domaine linéaire (PEOBV)	153
4.2 Augmentation du module de pertes en balayage en déformation	154
4.3 Balayage en fréquence	155
4.4 Interactions hydrodynamiques, comparaison avec le cas précédent.....	157
4.5 Relaxation de forme des agglomérats (à faible concentration).....	159
4.6 Seuil de percolation.....	161
4.7 Plateau sur le module de pertes	162
5. Application du modèle de Leonov	164
6. Modification du modèle de Leonov	168
7. L'utilisation du modèle pour la détection d'agglomérats dans des conditions variables de mélangeage.....	171
7.1 Influence du temps de mélangeage à faible taux de charge	171
7.2 Influence du temps de mélangeage à fort taux de charge	173
7.3 Influence de la vitesse de cisaillement à faible taux de charge.....	177
7.4 Influence de la vitesse de cisaillement à fort taux de charge	178
8. Conclusions sur la caractérisation par rhéologique de la dispersion.....	182

L'ajout de charges minérales dans une matrice polymère va modifier le comportement viscoélastique du milieu. Les mesures en régime oscillatoire à l'état fondu permettent d'étudier ces changements et de préciser les interactions entre les composants. Deux types d'expériences sont utilisés dans la littérature pour étudier le comportement viscoélastique : les balayages en déformation à fréquence constante et les balayages en fréquence à déformation constante.

Plusieurs paramètres vont influencer le comportement rhéologique : l'état de dispersion, les caractéristiques de la charge (taille, forme, composition de la surface des particules), le taux de charge, les interactions charge-matrice, les interactions charge-charge, l'utilisation d'agents de couplage et l'histoire rhéologique de la formulation. La rhéométrie dynamique a été largement utilisée. Par exemple, Yanovsky et Vinogradov [YAN 88] étudient le comportement rhéologique d'une matrice de polybutadiène-1,4-cis chargée de noir de carbone, de kaolin ou de sphères d'aluminium. Hornsby [HOR 94] utilise la rhéométrie dynamique pour caractériser des composites de polypropylène chargés avec hydroxyde de magnésium.

Les interactions particule-particule et matrice-particule influencent la réponse rhéologique des polymères chargés. Zhang et al. [ZHA 06] observent l'effet du traitement des argiles sur sa dispersion dans des polyamides et Lertwimolnum et al. [LER 04] analysent l'influence du temps de mélangeage sur la dispersion d'argiles dans une matrice polypropylène par rhéométrie dynamique.

1. Bibliographie sur l'effet des charges et agglomérats sur le comportement rhéologique en régime dynamique

1.1 Influence des charges et des agglomérats sur le domaine linéaire - Effet Payne

Payne [PAY 62] a étudié les balayages en déformation de composites chargés en noir de carbone. Pour des déformations plus petites qu'une déformation critique, le module dynamique ne varie pas avec la déformation (domaine linéaire). Les petites déformations ne changent pas la structure de type réseau créée par les charges. Lorsque l'amplitude de

déformation augmente et au delà d'une déformation critique, une chute des modules est observée. Les propriétés dynamiques présentent une non-linéarité attribuée à la rupture du réseau d'agrégats ou d'agglomérats. Payne relie donc ce comportement à des phénomènes d'agglomération et désagglomération. Si l'amplitude de déformation continue d'augmenter (à plus de 15% de déformation [ULM 74]), le réseau est détruit et les propriétés dynamiques deviennent à nouveau indépendantes de la déformation. Cette dépendance de la déformation est donc due à la rupture de l'agglomérat qui contribue à la dissipation d'énergie dans les composites [HEI 02]. Elle est connue sous le nom d'Effet Payne. L'amplitude de déformation critique dépend fortement du taux de charge. Un composite très chargé, dans lequel les charges forment un réseau percolant, sera plus rigide qu'une matrice peu chargée. La rupture du réseau se produira alors à plus basse déformation, le domaine linéaire est réduit. Amari et Watanabe [AMA 83] ont réalisé des balayages en déformation à une fréquence de 10 rad/s pour des suspensions de noir de carbone dans une matrice poly(éthylène-co-acétate de vinyle), EVA, à différents taux de charge. A cette fréquence, les valeurs des modules de conservation G' et de perte G'' sont fonction du réseau de particules formé qui va induire un temps de relaxation long. La structure formée peut se rompre lorsque l'amplitude de déformation augmente, et G' et G'' vont diminuer. Dans des composites peu chargés, le réseau ne va pas se former et la dépendance de G' et G'' avec la déformation est pratiquement celle de la matrice [AMA 97].

Aranguren [ARA 92] a étudié la réponse rhéologique de composites à base de PDMS chargés en silice avec ou sans traitement. Lors des balayages en déformation, ils ont observé un maximum sur G'' à basse amplitude de déformation et relié ce phénomène avec une dissipation d'énergie causée par la rupture des agglomérats.

Boonstra et Medalia [BOO 63] ont étudié l'état de dispersion de matrices chargés en noir de carbone. Une amélioration de l'état de dispersion est constatée avec le temps de mélangeage. Payne [PAY 65] utilise le même type de composites et montre que le module dynamique diminue lorsque le temps de mélangeage augmente, l'amplitude du domaine linéaire augmente également. Leboeuf [LEB 08] constate le même comportement pour des polyamides chargés en noir de carbone et relie état de dispersion, formation d'un réseau et comportement rhéologique. Elle détecte et vérifie son hypothèse de formation d'un réseau percolant par mesure de la conductivité électrique.

1.2 Influence des charges sur le comportement en régime dynamique lors des balayages en fréquence

Lors des balayages en fréquence à déformation constante dans le domaine linéaire, les interactions charge-matrice sont observées à hautes fréquences (effets hydrodynamiques) et les interactions charge-charge à faibles fréquences.

De nombreux auteurs ont étudié l'effet de la quantité de charges, de l'utilisation d'agents de couplage, de la méthode de dispersion en mélangeur interne, de la viscosité de la matrice dispersante, de la formation d'un réseau percolant, etc., grâce aux balayages en fréquence. Suetsugu a observé que dans une dispersion de carbonate de calcium dans une matrice polystyrène, le traitement des charges avec un agent de couplage améliore la dispersion et réduit les interactions interparticulaires, ceci se traduit par une réduction de la viscosité et des modules dynamiques [SUE 83].

La présence de charges produit des changements dans le comportement rhéologique dynamique des polymères. Des plateaux peuvent être observés sur G' et sur G'' dans certains cas. Le plateau sur G' est généralement lié à la formation d'un réseau [BAR 06] [KOT 04]. La structure obtenue par une dispersion induisant des particules individuelles connectées par des interactions charge-charge forme un réseau percolant. La quantité minimale de charge nécessaire pour sa formation est le seuil de percolation. Ce réseau percolant peut être détecté par mesures rhéologiques et a fait l'objet de nombreuses études. La formation d'un réseau de charges a été analysée par observation des phénomènes viscoélastiques à basses fréquences. Jager et Eggen [JAG 04] ont montré que la structure du réseau et sa force dépendent fortement du type de charge et de la quantité de charge. La nature des interactions charge-charge déterminent la formation et la consistance du réseau. Si la quantité de charges augmente, le réseau devient plus rigide, et le module de conservation G' devient indépendant de la fréquence. La formation du réseau percolant peut être mise en évidence dans le cas des charges conductrices [LEB 08] en mesurant simultanément la résistivité du composite. Cependant, elle n'est pas toujours synonyme de dispersion parfaite, puisque il est possible d'obtenir un réseau percolant par des agglomérats en contact dans la matrice. Ainsi, Ali mesure un réseau percolant [ALI 08], par conduction de l'électricité dans le cas d'une mauvaise dispersion, tandis que dans une bonne dispersion la conductivité est plus basse.

Du point de vue rhéologique, quatre types d'interactions mettant en cause charge et matrice sont observées: les interactions hydrodynamiques, les interactions charge-polymère, les

interactions charge-charge et enfin les interactions browniennes. Les mesures viscoélastiques sont sensibles à ces interactions [CAR 07]. La nature des interactions dépend de la taille et de la concentration de la charge (Figure 3.1).

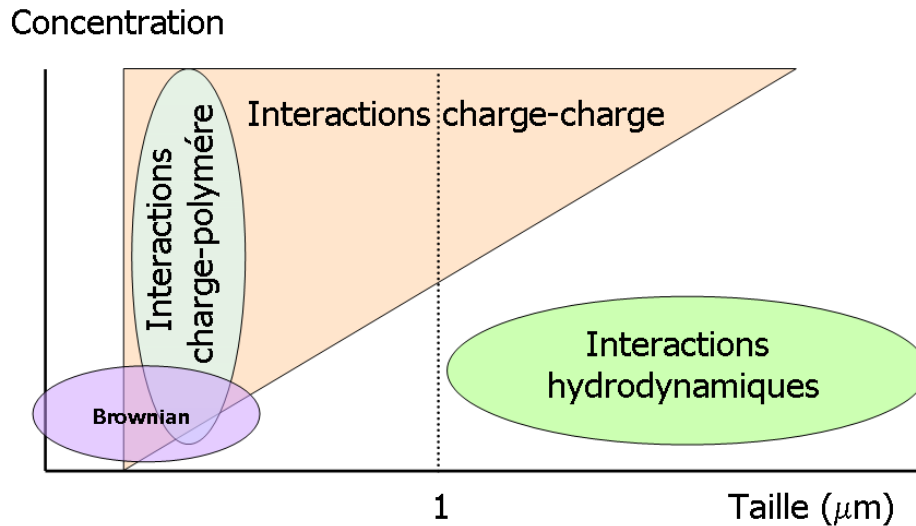


Figure 3. 1: Schéma représentant les quatre types d'interactions En fonction de la quantité et la taille des particules [CAR 09].

Une dispersion d'une petite quantité de particules de taille inférieure à 1µm donne des interactions de type browniennes. A toutes les échelles de concentration et pour des particules de petites tailles, les interactions charge-polymère prévalent. Si la quantité de charge augmente, des interactions charge-charge apparaissent. Pour des particules de grandes tailles, micrométriques ou plus, les interactions hydrodynamiques provoquées par le frottement de la matrice sur les particules agglomérées sont toujours présentes.

Compte tenu des tailles de charges utilisées dans ce travail et de l'absence de traitement de surface, nous ne détaillons pas les interactions browniennes et charge-polymère dans la suite.

1.2.1 Les interactions hydrodynamiques

Les effets hydrodynamiques ont été étudiés par de nombreux auteurs. La plupart des équations qui prédisent les modules dynamiques des composites sont dérivées de la théorie de la viscosité des suspensions de Einstein de 1906 (modèles hydrodynamiques) [EIN 06] pour des suspensions diluées de sphères de même taille sans interactions, qui donne la relation :

$$\eta_0(\phi) = \eta_0(0)(1 + 5/2\phi) \quad \text{Eq. 3.1}$$

ϕ est la fraction volumique de charge. η_0 est la viscosité limite.

Basée sur une dissipation visqueuse supplémentaire causée par les mouvements des sphères dans le liquide, cette relation est valable uniquement dans le cas de faibles concentrations de sphères sans tenir compte des interactions charge-charge.

Dans le cas des suspensions concentrées dans lesquelles les particules vont interagir, la relation d'Einstein peut être généralisée :

$$\eta_0(\phi) = \eta_0(0)(1 + \alpha\phi)^\beta \quad \text{Eq. 3.2}$$

Les valeurs de α et β varient selon les auteurs. À faible concentration, la limite de l'équation 3.2 est l'équation d'Einstein.

Smallwood [SMA 44] propose la relation 3.3 pour expliquer le renforcement des caoutchoucs par des charges :

$$G'_f = G'(0)(1 + 2.5\phi) \quad \text{Eq. 3.3}$$

G'_f est le module dynamique de l'élastomère chargé, $G'(0)$ est le module de la matrice pure. Cette équation est limitée au cas de charges sphériques, elle considère une adhésion complète entre la charge et la matrice, une bonne dispersion et une faible concentration de charges. En effet, c'est la même équation que celle d'Einstein mais pour les modules dynamiques. Guth [GUT 45] propose l'équation 3.4 pour des particules sphériques à partir des travaux de Smallwood :

$$\eta_0(\phi) = \eta_0(0)[1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2] \quad \text{Eq. 3.4}$$

Cette équation est valable pour de plus hauts taux de charge, toujours pour des particules sphériques dans une phase continue avec un coefficient de Poisson ν de 0.5 et quand la charge est beaucoup plus rigide que la matrice.

Krieger et Dougherty [KRI 59] [KRI 72] réécrivent l'équation 3.2 sous la forme :

$$\eta_0(\phi) = \eta_0(0) \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Où la viscosité intrinsèque $[\eta]$ permet de mesurer l'effet des particules individuelles sur la viscosité et montre l'influence de la forme des particules, orientation et interactions avec le milieu. Elle est définie comme :

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \{\eta_0(\phi)/\eta_0(0) - 1\} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Ils incluent le concept de compactage maximum ϕ_M , qui est caractéristique de la charge (rapport entre le volume réel occupé et le volume apparent).

Dans l'équation 3.5, la fraction volumique est normalisée par une fraction volumique de compactage maximum, puisque pour un système de sphères concentré, la fraction volumique ne pourra jamais être égale à 1. L'exposant $[\eta]\phi_M$ est égal à 2 selon Quemada et al. [QUE 77] et selon Kitano et Kataoka [KIT 81].

En rhéométrie dynamique, cette relation peut être étendue aux modules G^* si la déformation est faible [DOU 95] [SUD 03] :

$$G^*(\phi, \omega) = G^*(0, \omega) \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Indiquant l'absence d'influence sur le temps de relaxation.

1.2.2 Les interactions charge-charge

Les interactions charge-charge peuvent avoir lieu par contact direct entre charges ou être transmises via les chaînes macromoléculaires absorbées à la surface de la charge [KOS 86]. Lors de l'étude de la dispersion de silice dans une matrice PDMS, Aranguren [ARA 92] parle en effet des interactions produites par des chaînes macromoléculaires absorbées à la surface des charges qui sont interconnectées à d'autres chaînes.

Les interactions charge-charge se manifestent à basse fréquence et à forte concentration sous la forme d'un plateau du module de conservation à basse fréquence, lié à la percolation de charges qui produit un effet gel. Le point de gel a été décrit par Winter [WIN 86] dans le cas général.

Dans la théorie de la viscoélasticité linéaire, le comportement en absence de gel est donnée par :

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt \quad \text{Eq. 3.8}$$

et

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt \quad \text{Eq. 3.9}$$

Où la viscosité newtonienne est la limite de G''/ω quand la fréquence tend vers zéro :

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad \text{Eq. 3.10}$$

Le module de relaxation $G(t)$ tend vers zéro pour des temps qui tendent vers l'infini. Et à basse fréquence le module G' est fonction de ω^2 et G'' de ω . Ceci décrit le comportement de type liquide. En présence d'un réseau on passe d'un comportement de type liquide à celui de type solide avec un module de conservation $G(t)$ qui devient constant à temps infini. Les modules sont exprimés par les relations :

$$G'(\omega) = G_e + \omega \int_0^{\infty} [G(t) - G_e] \sin \omega t dt \quad \text{Eq. 3.11}$$

et

$$G''(\omega) = G_e + \omega \int_0^{\infty} [G(t) - G_e] \cos \omega t dt \quad \text{Eq. 3.12}$$

Une valeur finie pour le module de relaxation aux temps longs décrit un réseau du point de vue rhéologique. Entre les deux, le système est dans un état de type gel, dans lequel le temps de relaxation a une dépendance de type :

$$G(t) = S t^{-n} \quad \text{Eq. 3.13}$$

Avec n compris entre 0 et 1,

$$G'(\omega) = \frac{\pi S \omega^n}{\Gamma(n) \sin(n\pi/2)} \quad \text{Eq. 3.14}$$

et

$$G''(\omega) = \frac{\pi S \omega^n}{\Gamma(n) \cos(n\pi/2)} \quad \text{Eq. 3.15}$$

Les modules ont une dépendance en fréquence de type puissance. Dans ce cas, même si le module de relaxation tend vers zéro pour des temps longs, il n'est pas possible de définir une viscosité newtonienne finie. Quand n est égal à zéro, G' tend vers une valeur constante à basse fréquence et G'' tend vers zéro.

Aucun de ces résultats théoriques ne permet de prévoir un plateau de G'' .

2. Matériaux et protocole

Les mesures rhéologiques à l'état fondu ont été réalisées avec les mélanges obtenus en mélangeur interne sur un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR301 en mode déformation imposée. Une configuration de type plan-plan a été utilisée avec un diamètre de plateau de 25 mm. L'entrefer est compris entre 1.5 et 2 mm. Des pastilles sont réalisées à partir des mélanges effectués en mélangeur interne avec une presse hydraulique à 140°C dans un moule rectangulaire d'environ 2 mm d'épaisseur par fusion pendant 2 min puis pressage sous 150 bars pendant 8 min. Les pastilles de 25 mm sont découpées et placées dans le rhéomètre à 140°C. Après mise en température de l'échantillon, le plateau supérieur est descendu jusqu'à obtenir une force normale de quelques Newtons pour assurer le bon contact du plateau avec l'échantillon. Une fois l'entrefer fixé, la stabilisation de la force normale est attendue. Pour chaque échantillon un balayage en déformation à 10 rad/s et 140°C est réalisé pour vérifier le domaine linéaire sans dépasser la déformation critique. Ensuite, un balayage en fréquence à 140°C de 100 à 0.01 rad/s est réalisé. Les balayages en fréquence se font dans le domaine linéaire. Dans le cas des mélanges à forte teneur en charge, la déformation imposée est inférieure à 1%. Nous avons focalisée la première partie de l'étude sur les composites présentant la meilleure dispersion (avec la matrice la plus visqueuse) puis comparé les résultats obtenus avec une dispersion dégradée (obtenue avec PEOBV) pour cerner l'influence des agglomérats.

3. Influence du taux de charge dans un composite bien dispersé (PEOHV)

Pour observer l'influence du taux de charge, les mesures rhéologiques en régime oscillatoire sont réalisées sur les mélanges avec 10, 20, 30, 40, 50 et 60% en masse d'hydroxyde de magnésium avec chacune des matrices, correspondant aux fractions volumiques $\phi=0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.251, 0.335$.

3.1 Domaine linéaire

Les figures 3.2 et 3.3 présentent les balayages en déformation réalisés à une fréquence angulaire constante de 10 rad/s pour la matrice la plus visqueuse. Cette fréquence élevée permet d'éviter les effets charge-charge.

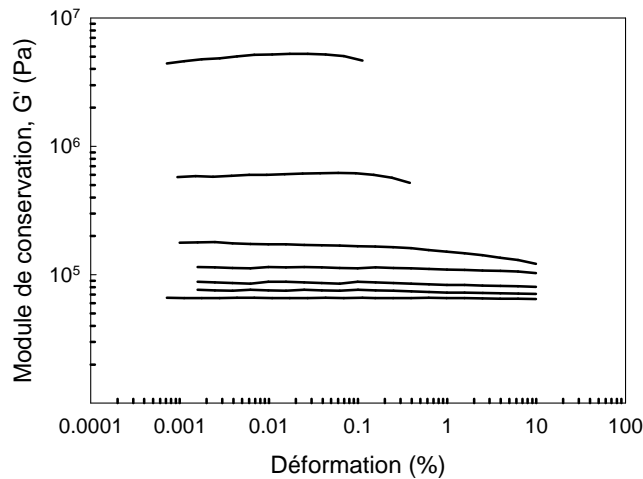


Figure 3.2 : Variation du module de conservation en fonction de la déformation pour les mélanges avec PEOHV à différents taux de charge ($\phi=0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.251, 0.335$). G' augmente avec le taux de charge.

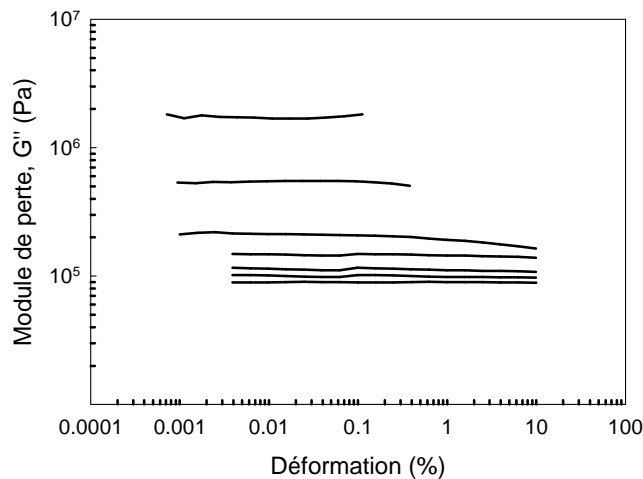


Figure 3.3 : Variation du module de perte en fonction de la déformation pour les mélanges avec PEOHV à différents taux de charge ($\phi=0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.251, 0.335$). G'' augmente avec le taux de charge.

L'amplitude du domaine linéaire diminue avec l'ajout de charges. Le domaine linéaire est très limité à fort taux de charge. Le domaine linéaire diminue significativement à partir de

$\phi=0.251$ pour PEOHV. Une augmentation forte de la valeur du module de conservation G' est observée à partir de $\phi=0.183$ pour PEOHV.

Pour ce système où la dispersion est la meilleure, les courbes ne présentent pas de caractéristique particulière par comparaison avec le domaine linéaire pour un polymère non chargé si ce n'est une réduction du domaine linéaire.

3.2 Balayage en fréquence

Les figures 3.4 et 3.5 présentent la variation du module de conservation G' et du module de perte G'' mesurés lors des balayages en fréquence réalisés dans le domaine linéaire pour les composites avec différents taux de charge avec PEOHV. Un décalage des modules à haute fréquence peut être observé. En effet, à hautes fréquences ce sont les interactions hydrodynamiques qui sont observées tandis qu'à basses fréquences la réponse rhéologique est dominée par les interactions charge-charge. Néanmoins les interactions hydrodynamiques sont présentes à toute fréquence mais masquées par les forts effets charge-charge.

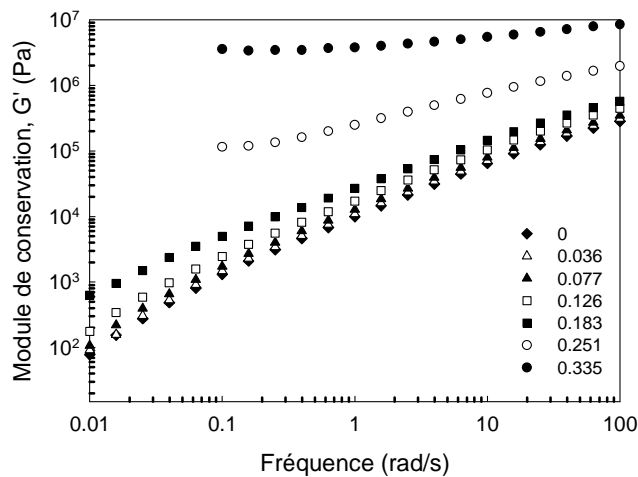


Figure 3.4 : Module de conservation pour les différents composites avec PEOHV. Influence du taux de charge.

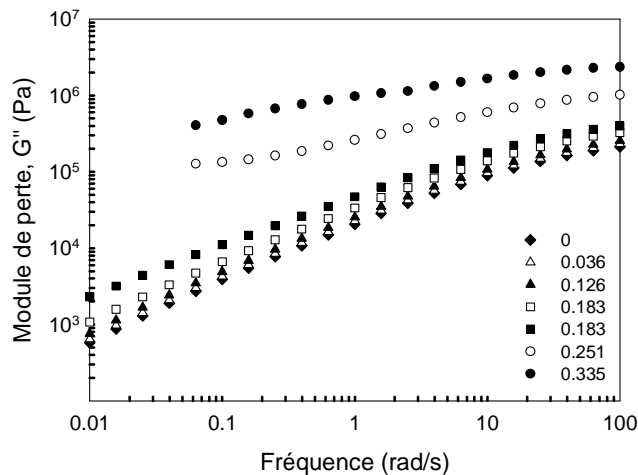


Figure 3.5 : Module de perte pour les différents composites avec PEOHV.
Influence du taux de charge.

Un plateau sur G' apparaît pour les mélanges chargés à fort taux de charge. Ce plateau est la réponse liée aux interactions interparticulaires. Un réseau percolant de particules dans les composites en contact donne un comportement de type solide. Un seuil de percolation peut être déterminé, ainsi que le pourcentage de charge à partir duquel le plateau apparaît. Au delà de ce seuil de percolation, il y aura toujours la présence d'un plateau. Le seuil de percolation est situé entre 0.183 et 0.251 pour PEOHV.

3.3 Les interactions hydrodynamiques (cas de faible fraction volumique)

Lors des balayages en fréquence à faible déformation l'influence de la fraction volumique sur les interactions hydrodynamiques se traduit par un décalage des courbes à haute fréquence (Figure 3.6).

Dans l'absolu, le décalage est indépendant de la fréquence en l'absence d'autres effets.

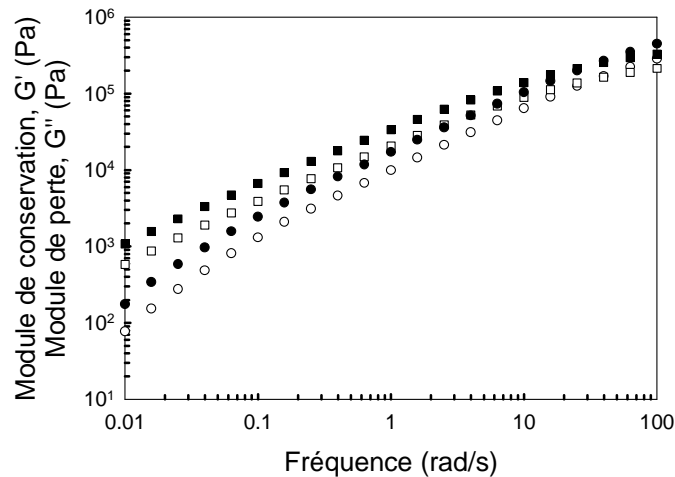


Figure 3.6: Modules de conservation et de perte pour PEOHV pur (\circ G' et \square G'') et pour le composite PEOHV chargé avec $Mg(OH)_2$ $\phi=0.126$ (\bullet G' et \blacksquare G'').

3.4 Comportement de gel (cas de forte fraction volumique)

L'apparition d'un plateau sur le module de conservation peut être considérée comme un signe de bonne dispersion à forts taux de charge. Dans la figure 3.7 pour les forts taux de charge, la formation d'un plateau sur G' est observé. G'' ne montre pas de plateau avec une tendance à diminuer pour des fréquences très basses. Le comportement est caractéristique d'un système de type réseau. La valeur du plateau à basse fréquence, G_e est de 145000 Pa pour $\phi=0.251$ et de 3750000 Pa pour $\phi=0.335$.

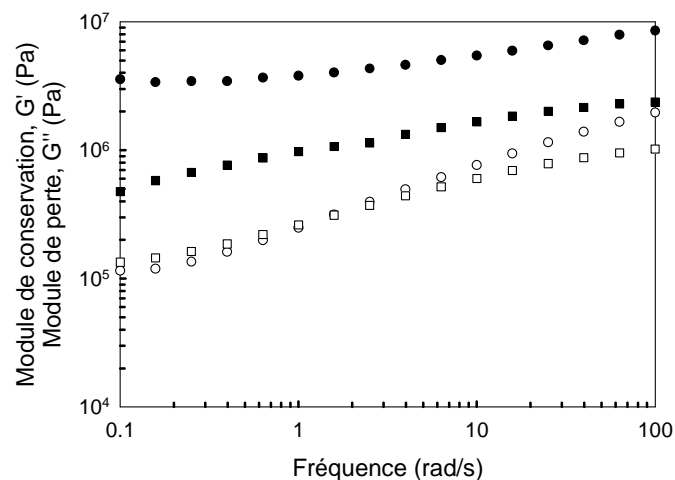


Figure 3.7: Modules de conservation et de perte pour PEOHV chargé avec $Mg(OH)_2$ à $\phi=0.251$ (\circ G' et \square G'') et à $\phi=0.335$ (\bullet G' et \blacksquare G'').

4. Effet des agglomérats

La présence des agglomérats modifie les comportements rhéologiques précédents. Les études similaires à celles effectuées avec PEOHV, mais avec une matrice qui donne lieu à des agglomérats, mettent en évidence des particularités liées à une mauvaise dispersion.

4.1 Domaine linéaire (PEOBV)

Les figures 3.8 et 3.9 présentent les balayages en déformation pour chaque série réalisés à une fréquence angulaire constante de 10 rad/s pour la matrice la moins visqueuse. A cette fréquence, les effets charge-charge sont moins sensibles.

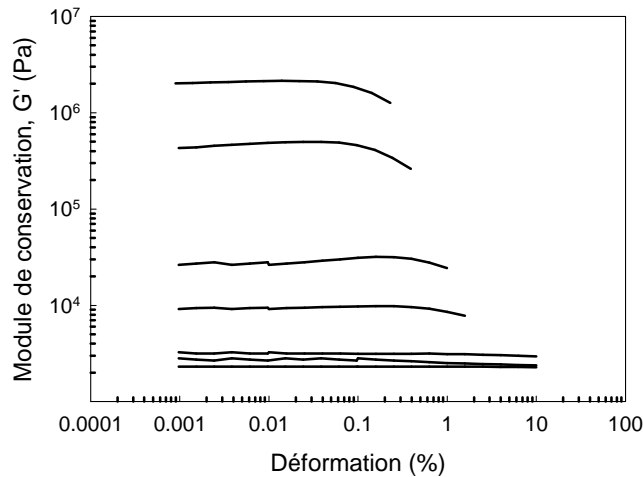


Figure 3.8 : Variation du module de conservation en fonction de la déformation pour les mélanges avec PEOBV à différents taux de charge ($\phi=0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.251, 0.335$). G' augmente avec le taux de charge.

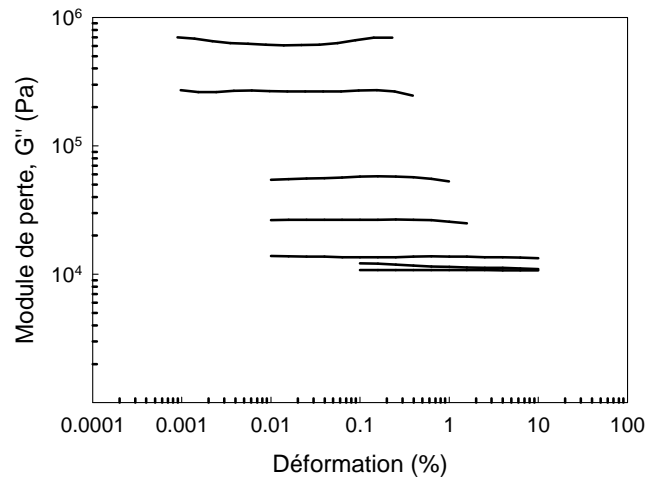


Figure 3.9 : Variation du module de conservation en fonction de la déformation pour les mélanges avec PEOBV à différents taux de charge ($\phi=0, 0.036, 0.077, 0.126, 0.183, 0.251, 0.335$). G'' augmente avec le taux de charge.

Comme dans le cas des composites réalisés avec PEOHV, l'amplitude du domaine linéaire diminue avec l'ajout de charges. G' et G'' augmentent avec le taux de charge. Dans le cas de la matrice la moins visqueuse, le domaine linéaire est déjà significativement réduit à partir de $\phi=0.126$ tandis que pour PEOHV il se réduit à partir de 0.335 seulement (Figures 3.2 et 3.3). Cette différence entre les deux matrices est liée à l'état de dispersion comme mentionné par Payne [PAY 65] et Leboeuf [LEB 08].

4.2 Augmentation du module de pertes en balayage en déformation

L'influence de l'état de dispersion et de la présence d'agglomérats devient plus critique à basses fréquences. La figure 3.10 correspond à des balayages en déformation réalisés à 0.1 rad/s.

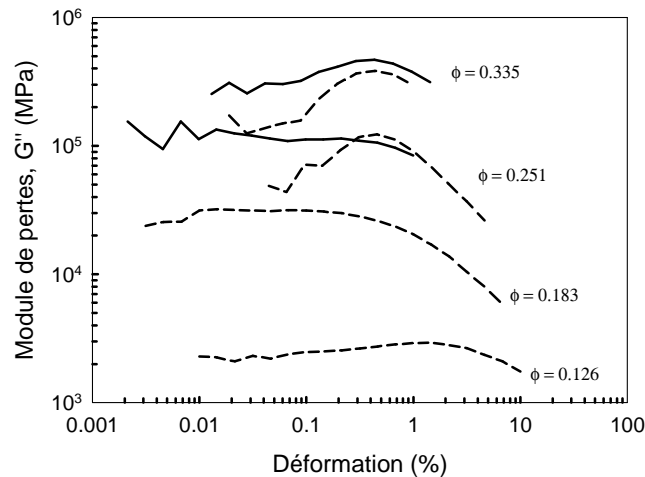


Figure 3.10: Variation du module de perte en fonction de la déformation à 0.1 rad/s pour des composites avec PEOHV — et avec PEOBV---.

Un maximum sur G'' est clairement observé dans le cas de la matrice la moins visqueuse pour des taux de charge de 0.251 et 0.335. Ce maximum est synonyme de la présence d'agglomérats. Dans le cas de la matrice PEOHV, c'est seulement à $\phi=0.335$ qu'on peut identifier un léger maximum, cependant son amplitude est moins importante que dans la matrice PEOBV. La rupture des agglomérats lors de la déformation est un processus dissipatif à l'origine du maximum sur G'' .

4.3 Balayage en fréquence

Les figures 3.11 et 3.12 présentent la variation des modules mesurés lors des balayages en fréquence réalisés dans le domaine linéaire pour les composites contenant différents taux de charge avec PEOBV.

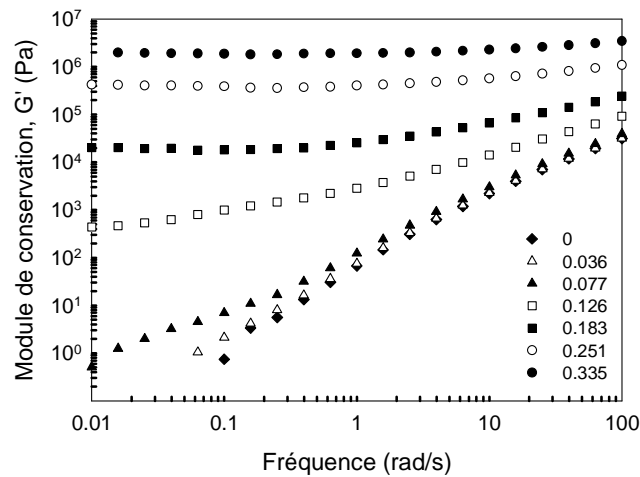


Figure 3.11: Module de conservation pour les différents composites avec PEOBV. Influence du taux de charge.

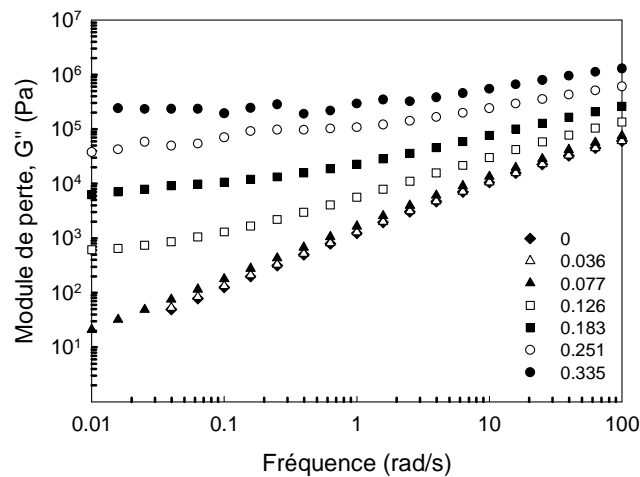


Figure 3.12 : Module de perte pour les différents composites avec PEOBV. Influence du taux de charge.

Comme pour les composites avec PEOHV, un plateau sur G' apparaît pour les mélanges à fort taux de charge. Un seuil de percolation est déterminé pour ϕ compris entre 0.077 et 0.126 pour PEOBV soit sensiblement plus faible que pour PEOHV. Des plateaux sont observés clairement pour les modules de perte des composites réalisés avec PEOBV. Ce plateau n'apparaît pas (Figure 3.5) de façon aussi nette avec PEOHV. Il est donc lié à la présence d'agglomérats.

4.4 Interactions hydrodynamiques, comparaison avec le cas précédent

Lors des balayages en fréquence dans le cas de PEOHV (figures 3.4 et 3.5) et de PEOBV (figures 3.11 et 3.12), un décalage des modules visible à haute fréquence est lié aux interactions hydrodynamiques. A basses fréquences, la réponse rhéologique est celle des interactions charge-charge. Le modèle de Krieger Dougherty modélise bien les phénomènes hydrodynamiques.

L'équation 3.7 peut être réécrite comme :

$$G^*(\phi) = G^*(0)f(\phi) \quad \text{Eq. 3.16}$$

Avec :

$$f(\phi) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{Eq. 3.17}$$

La fonction $f(\phi)$ peut être calculée expérimentalement avec la relation :

$$f(\phi) = \frac{G''(\phi, \omega)}{G''(0, \omega)} \quad \text{Eq. 3.18}$$

$f(\phi)$ est calculée préférentiellement avec G'' car l'influence des interactions charge-charge se manifeste sur G' jusqu'aux hautes fréquences. La figure 13 présente les facteurs $f(\phi)$ calculés expérimentalement pour les deux matrices à partir des courbes des balayages en fréquence, pour chaque composition.

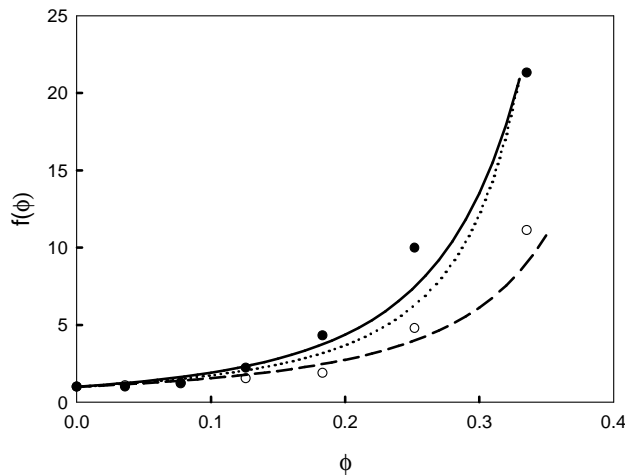


Figure 3.13: Valeurs de $f(\phi)$ expérimentales : ● PEOBV et ○ PEOHV.
 Valeurs obtenues avec le modèle : --- PEOHV, — PEOBV et
 + + + PEOBV avec $\phi_{\text{eff}} = \alpha\phi$.

Le modèle de Krieger Dougherty prédit correctement les résultats expérimentaux. Les valeurs de viscosité intrinsèque $[\eta]$ et de compactage maximum ϕ_M utilisées sont celles du tableau 3.1.

Tableau 3.1: Valeurs de ϕ_M et $[\eta]$ obtenues expérimentalement.

	ϕ_M	$[\eta]$	$\phi_M \cdot [\eta]$
PEOHV	0.50	3.95	1.98
PEOBV	0.53	5.86	3.08

Le volume de compactage maximum est caractéristique de la charge. La valeur donnée pour le produit $\phi_M[\eta]$ dans les modèles classiques est de 2. Dans le cas de la matrice la moins visqueuse une valeur élevée de 3.08 est obtenue. Cette valeur anormale est attribuée à la présence d'agglomérats. Les agglomérats influencent aussi la valeur de $[\eta]$. En effet, la viscosité intrinsèque augmente lorsque la forme des particules dévie de la sphère [SUD 03]. Les agglomérats de forme éloignée de celle de la sphère donnent une viscosité intrinsèque supérieure.

Une autre interprétation possible du modèle consiste à fixer $\phi_M=0.53$ et $[\eta]=3.95$. Dans ce cas, pour modéliser les résultats expérimentaux la fraction volumique réelle doit être multipliée par un facteur α tenant compte d'un encombrement important lié à du polymère occlus. La

représentation des résultats expérimentaux conduit à α égal à 1 pour PEOHV et 1.22 pour PEOBV. La présence d'agglomérats est responsable d'une augmentation de la fraction volumique réelle vers une valeur de fraction volumique effective.

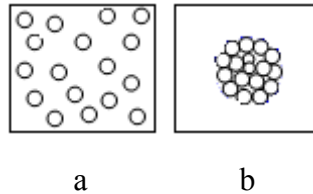


Figure 3.14 : a : dispersion sans agglomérats $\alpha=1$
b : agglomérats $\alpha>1$

Ainsi sur la figure 3.14, à même fraction volumique la fraction volumique effective avec des agglomérats est supérieure ($\alpha*\phi$), à cause de l'occlusion de la matrice dans l'agglomérat. Dans le cas de la matrice la plus visqueuse, $\alpha=1$ car les particules sont bien dispersées tandis que dans la matrice la moins visqueuse, α calculé par le modèle de Krieger-Dougherty est supérieur à 1.

Le facteur $f(\phi)$ peut être utilisé pour supprimer l'influence des interactions hydrodynamiques et observer les interactions charge-charge seulement.

4.5 Relaxation de forme des agglomérats (à faible concentration)

Les figures 3.15 et 3.16 montrent les balayages en fréquence à faible concentration dans la matrice PEOBV. Le phénomène le plus remarquable est l'existence d'un épaulement sur G' .

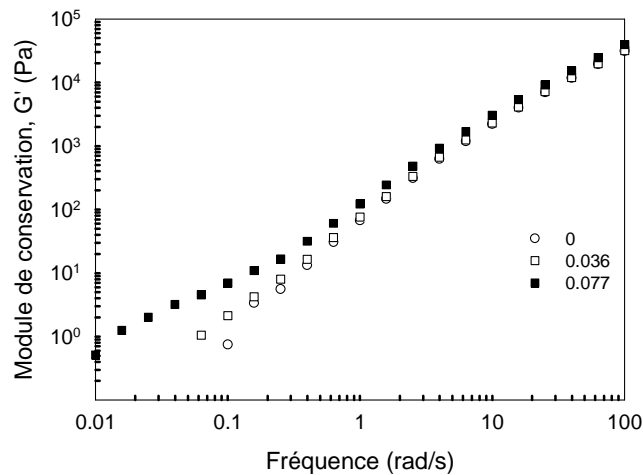


Figure 3.15 : Module de conservation pour les composites avec PEOBV ainsi que pour la matrice pure.

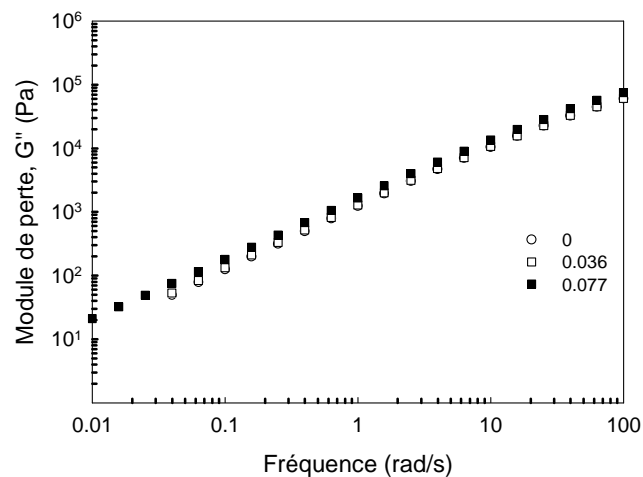


Figure 3.16 : Module de perte pour les composites avec PEOBV ainsi que pour la matrice pure.

Le comportement des agglomérats est similaire à celui observé dans le cas de mélanges de polymères. Dans les mélanges de polymères, un temps de relaxation supplémentaire est mesuré [VIN 96] [TRI 07]. Un épaulement apparaît à basse fréquence lors des balayages en fréquence en régime oscillatoire. Graebling et Muller [GRA 90] et Palierne [PAL 90] ont étudié avec des modèles d'émulsion des mélanges de polymères avec une morphologie de dispersion. Cet épaulement est dû selon les auteurs à une relaxation supplémentaire causée par la déformation de la phase dispersée pendant le cisaillement oscillatoire. Dans le cas des composites, ce temps de relaxation supplémentaire est lié aux agglomérats se comportant comme une phase distincte constituée de charge et de matrice qui présente une relaxation de forme avec un temps de relaxation plus long (Figure 3.17).



Figure 3.17 : L'agglomérat se déforme à cause d'une contrainte et revient à l'état d'équilibre avec l'arrêt de la contrainte.

Le spectre de temps de relaxation peut être obtenu à partir des mesures de viscoélasticité linéaire afin de représenter ce temps de relaxation plus long. Il est réalisé à partir des mesures de G' au cours des balayages en fréquence. La figure 3.18 montre un temps de relaxation plus long pour PEOBV-Mg(OH)₂ à $\phi=0.077$ par rapport à la matrice pure.

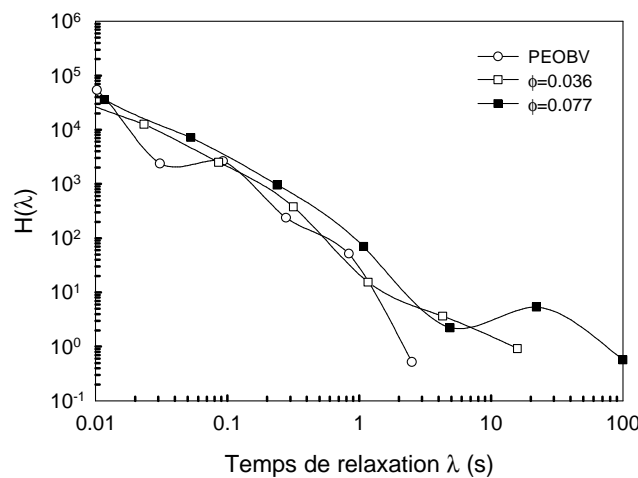


Figure 3.18 : Spectre continu du temps de relaxation pour des composites avec PEOBV et de la matrice pure.

Différents auteurs, dans le cas des mélanges de polymères, déterminent la taille des gouttes de polymère de la phase dispersées dans un mélange immiscible de deux polymères [PAL 90] [GRA 93] [VIN 96]. Les gouttes de polymère de grande taille donnent des temps de relaxation plus longs. Par analogie, les agglomérats vont donner des temps de relaxation plus longs et donc un épaulement plus prononcé sur les courbes de G' à basse fréquence.

4.6 Seuil de percolation

La présence d'un plateau sur G' est souvent liée à la réponse donnée par la présence d'un réseau percolant. G'_e donne la valeur du plateau de G' pour chaque matrice pour les différentes compositions. G'_e est obtenue à partir des courbes de G' normalisée par le facteur $f(\phi)$ à basse fréquence.

La figure 3.19 montre clairement le seuil de percolation à $\phi=0.077$ pour PEOBV et à $\phi=0.183$ pour PEOHV. Ce seuil de percolation est lié à la qualité de la dispersion de façon complexe. Néanmoins la valeur obtenue pour PEOHV est proche du seuil de percolation pour des objets dispersés aléatoirement et de taille variable ($\phi_p=0.16$) [ZAL 98]. Une valeur plus faible indique clairement un état de dispersion dégradé avec une occupation partielle du volume (Figure 3.20).

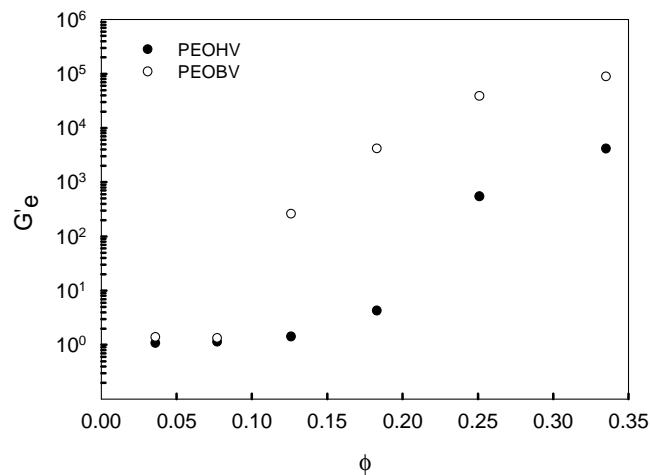


Figure 3.19 : Valeur de G'_e pour chaque mélange en fonction de la fraction volumique de charge.

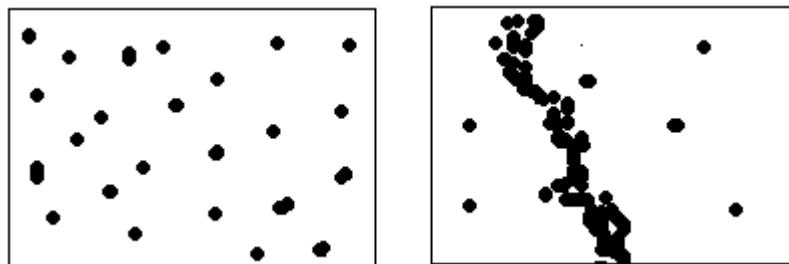


Figure 3.20 : Répartition aléatoire et percolation par agrégation.

4.7 Plateau sur le module de pertes

Dans les composites avec PEOBV, les courbes du module de perte présentent un plateau marqué à basse fréquence. La valeur du plateau G''_e observé est portée dans la figure 3.21 après normalisation par le module de la matrice pure. Le plateau n'est observé qu'à fort taux de charge pour PEOHV.

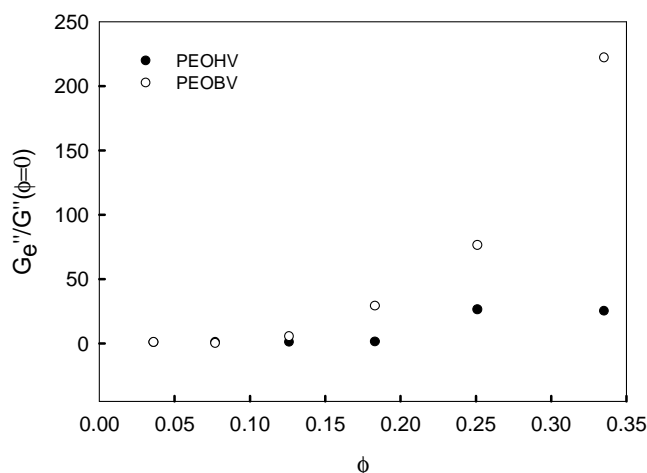


Figure 3.21: Valeur de G_e'' normalisée par le module G'' à basse fréquence de la matrice pure en fonction du taux de charge.

Le tableau 3.2 résume les mesures de G' et G'' à basse fréquence (G'_0 et G''_0). Les valeurs de la déformation appliquée lors des expériences sont également indiquées.

Tableau 3.2 : Plateaux secondaires pour les modules dynamiques à basse fréquence et amplitude de déformation expérimentale appliquée.

Fraction volumique	Déformation (%)	PEOBV		PEOHV	
		G'_0 (Pa)	G''_0 (Pa)	G'_0 (Pa)	G''_0 (Pa)
0	0.01	-	-	-	-
0.036	0.01	-	-	-	-
0.077	0.01	-	-	-	-
0.126	0.001	680	760	-	-
0.183	0.0004	22000	9170	-	-
0.251	0.0002	426000	59600	145000	113000
0.335	0.0001	1920000	235000	3750000	433000

La formation d'un plateau sur le module de perte G'' n'a pas été analysée dans la littérature, même s'il a été souvent observé. Un tel plateau n'est pas prévu par les théories de gel pour lesquels le module de perte tend vers 0. Nous faisons la proposition que ce plateau sur le module de perte est une trace de la présence significative d'agglomérats qui induit des processus dissipatifs à temps long. Si tel est le cas, l'observation d'un plateau sur le module

de conservation n'est pas à elle seule un critère de bonne dispersion. L'absence du plateau sur G'' permet seule d'affirmer qu'un vrai gel de particules dispersées est obtenu. Pour appuyer cette assertion, nous nous basons sur l'analyse faite par Leonov [LEO 90].

5. Application du modèle de Leonov

L'existence d'un plateau sur le module de perte G'' peut être interprétée comme un continuum de relaxation à basses fréquences. Pour expliquer ceci il faut une équation cinétique qui fasse dépendre le temps de relaxation des changements structuraux. Un modèle basé sur celui de Leonov [LEO 90] a été utilisé afin d'expliquer la formation du plateau sur G'' [CAR 10]. Ce modèle de Leonov considère que la contrainte totale σ est la somme des contributions de la charge σ_p et de celles de la matrice σ_m :

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_p \quad \text{Eq. 3.19}$$

La contribution de la matrice est celle des interactions hydrodynamiques entre la matrice et la charge et la contribution de la charge est celle des agglomérats, en tenant compte des phénomènes de rupture et de restructuration. Les interactions hydrodynamiques entre la charge et la matrice peuvent être décrites par l'équation de Krieger-Dougherty [KRI 59] :

$$f(\phi) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M} \quad \text{Eq. 3.20}$$

Cette fonction $f(\phi)$ permet de supprimer la contribution des particules sur les modules dynamiques expérimentaux. ϕ est la fraction volumique de charges, ϕ_M est le compactage maximum (qui est une caractéristique intrinsèque de la charge) et $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque.

En régime oscillatoire, à petites déformations :

$$\sigma_m(\phi) = \sigma_m(0) \cdot f(\phi) \quad \text{Eq. 3.21}$$

et

$$\sigma_p + \frac{\theta_p}{\xi + \alpha} \frac{d\sigma_p}{dt} = \dot{\gamma} \frac{\theta_p}{\xi + \alpha} G_p \quad \text{Eq. 3.22}$$

où $\frac{\theta_p}{\xi + \alpha}$ est le temps de relaxation d'un agglomérat ayant subi ξ ruptures et α restructurations. En effet, sous l'effet d'une contrainte, les agglomérats peuvent se rompre et après cessation de la contrainte, les forces d'attraction entre les agrégats reconstituent les agglomérats. Ainsi pour des petites déformations oscillatoires:

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_c} \left(\frac{(\omega\theta_p)^2}{1 + (\omega\theta_p)^2} \gamma_0 \sin \omega t + \frac{(\omega\theta_p)}{1 + (\omega\theta_p)^2} \gamma_0 \cos \omega t \right) \quad \text{Eq. 3.23}$$

G_p est le module de la charge, γ_0 est l'amplitude de déformation, ω est la fréquence et Z_c est la valeur critique de déformation élastique. Si la déformation appliquée dépasse Z_c il y a rupture de l'agglomérat.

Les modules de conservation et de perte associés à la contribution des particules sont :

$$G'_p = G_p \frac{\left(\frac{\omega\theta_p}{\xi + \alpha} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega\theta_p}{\xi + \alpha} \right)^2} \quad \text{Eq. 3.24}$$

$$G''_p = G_p \frac{\left(\frac{\omega\theta_p}{\xi + \alpha} \right)}{1 + \left(\frac{\omega\theta_p}{\xi + \alpha} \right)^2} \quad \text{Eq. 3.25}$$

Dans le domaine linéaire à basse fréquence, l'équation 3.23 devient :

$$\xi(t) = \frac{1}{Z_c} (\omega\theta_p) \gamma_0 \quad \text{Eq. 3.26}$$

Et les modules s'écrivent, en l'absence de restructuration avec $\alpha=0$:

$$G'_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0} \right)^2}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0} \right)^2} \quad \text{Eq. 3.27}$$

$$G''_p = G_p \frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0}\right)^2} \quad \text{Eq. 3.28}$$

Dans ce cas, G' et G'' ne dépendent pas de ω et un plateau sur chaque module est obtenu.

Pour des déformations faibles par rapport à Z_c , $Z_c/\gamma_0 \gg 1$ et

$$G'_p = G_p \quad \text{Eq. 3.29}$$

$$G''_p = G_p \frac{\gamma_0}{Z_c} \quad \text{Eq. 3.30}$$

Si Z_c devient très important, un plateau est prédit seulement sur G' et la partie dissipative G'' tend vers zéro. C'est le cas pour des systèmes qui ne peuvent pas changer de structure, comme les agrégats ou les particules élémentaires.

La validation de ces aspects théoriques a été examinée pour les composites des deux matrices PEOHV et PEOBV de viscosité très différentes chargées à différents taux d'hydroxyde de magnésium. La différence de viscosité et donc de capacité à disperser la charge permet d'obtenir des mélanges avec différents états de dispersion et donc, éventuellement des niveaux de rupture et Z_c différents. Les figures 3.22 et 3.23 montrent la validation du modèle par les mesures expérimentales et les valeurs du tableau 3.2.

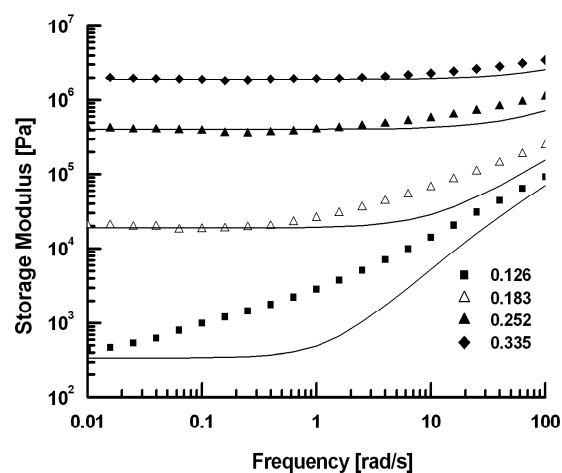


Figure 3.22: Variation du module de conservation avec la fréquence à différents taux de charge pour la matrice PEOBV. Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle.

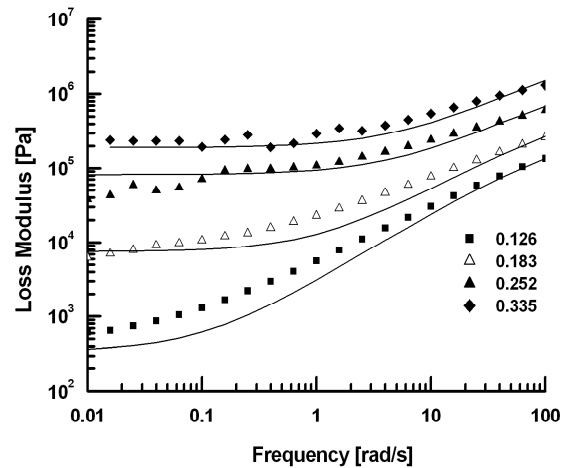


Figure 3.23 : Variation du module de perte avec la fréquence à différents taux de charge pour la matrice PEOBV. Comparaison entre les mesures expérimentales et le modèle.

Du point de vue des balayages en fréquence, le modèle explique correctement la formation du plateau sur G'' .

Expérimentalement, la formation de plateaux sur G' et G'' est observée pour les composites avec PEOBV (Figures 3.11 et 3.12) mais uniquement sur G' pour les composites PEOHV (Figures 3.4 et 3.5).

Dans le cadre du modèle de Leonov, la présence du plateau est bien attribuée à la dissipation d'énergie provoquée par la rupture d'agglomérats.

Par combinaison des équations 3.29 et 3.30 on peut montrer que :

$$Z_c = \frac{G'_p}{G''_p} \gamma_0 \quad \text{Eq. 3.31}$$

Cette équation permet le calcul de Z_c à partir des valeurs expérimentales des plateaux à basse fréquence de G' et G'' et de la déformation appliquée. Il donne une valeur constante de 0.001%, comme prévue par le modèle. Par contre cette valeur est étonnamment grande par rapport à la déformation appliquée, et donc théoriquement dans ces conditions, la rupture n'a pas eu lieu. Le modèle n'est donc pas pertinent de ce point de vue. Il n'est pas non plus pertinent dans sa prédiction de la dépendance du module de perte vis à vis de la déformation (équation 3.30). Un domaine linéaire est effectivement observé à basse fréquence (0.1 rad/s) y compris en présence de plateaux (Figure 3.24) et n'est pas prévu par le modèle.

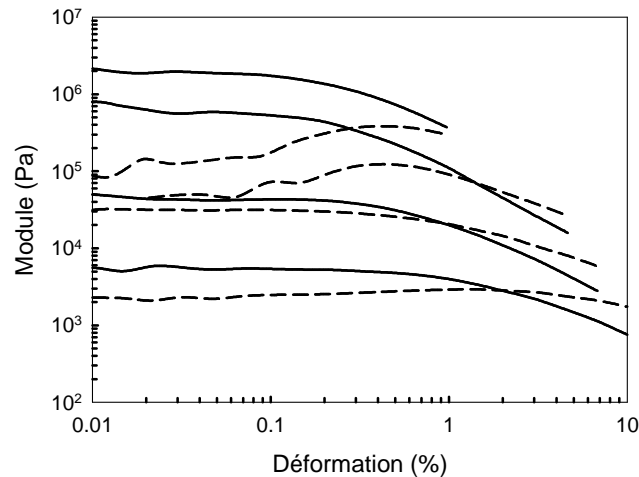


Figure 3.24 : Module de conservation (—) et de perte (---) à 0.1 rad/s pour des composites avec PEOBV (ϕ : 0.126, 0.183, 0.252, 0.335).

Par contre, quand la déformation augmente une croissance du module de perte avec la déformation est observée telle que prévue par le modèle. Un maximum est observé à $\gamma = Z_c$. La valeur calculée par cette méthode est 0.005 et elle est cohérente avec la pente avant le maximum observée sur la figure 3.24 et d'après l'équation 3.31.

L'existence d'un maximum est donc bien aussi une indication de la rupture des agglomérats prévue par Leonov. Par contre, il faut conclure de l'existence d'un domaine linéaire que d'autres phénomènes ont eu lieu au sein de l'agglomérat, par exemple une réorganisation des particules sans modification de la structure globale de l'agglomérat. Ces mouvements ne sont pas inclus dans le modèle de Leonov.

Nous proposons une modification qui prenne en compte ces phénomènes.

6. Modification du modèle de Leonov

La réorganisation d'un agglomérat avant rupture est liée à des mouvements internes dans l'agglomérat. Dans la figure 3.25 un agglomérat est représenté comme un ensemble d'agrégats, les mouvements internes sont des sauts ou mouvements des agrégats qui changent la conformation de l'agglomérat sous l'influence d'une sollicitation externe.

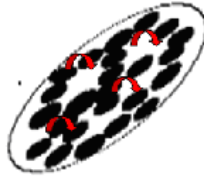


Figure 3. 25 : Représentation des mouvements internes dans les agglomérats, leap frog.

Cette réorganisation interne, que nous avons appelé "*leap frog*", apparaît avant la rupture et est à l'origine d'une relaxation supplémentaire. Ainsi la contrainte peut être exprimée comme :

$$\sigma = \sigma_m(\phi) + \sigma_p + \sigma_{lf} \quad \text{Eq. 3.32}$$

et

$$\sigma_{lf} + \frac{\theta_{lf}}{N\xi_{lf}} \frac{d\sigma_{lf}}{dt} = \dot{\gamma} \frac{\theta_{lf}}{N\xi_{lf}} G_p \quad \text{Eq. 3.33}$$

σ_{lf} est la contribution des mouvements internes dans les agglomérats à la contrainte totale. N est le nombre de particules qui forment l'agglomérat.

Une équation cinétique pour la réorganisation peut être ajoutée :

$$\xi_{lf} + \theta_{lf} \frac{d\xi_{lf}}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{Z_{lf}} \theta_{lf} \quad \text{Eq. 3.34}$$

Avec une amplitude de déformation pour les sauts de $\gamma_0 = Z_{lf}$. Les modules G' et G'' peuvent donc être exprimés :

$$G'_p = G_p \left(\frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0} \right)^2}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0} \right)^2} + \frac{1}{1 + N^2} \right) \quad \text{Eq. 3.35}$$

$$G''_p = G_p \left(\frac{\left(\frac{Z_c}{\gamma_0} \right)}{1 + \left(\frac{Z_c}{\gamma_0} \right)^2} + \frac{N}{1 + N^2} \right) \quad \text{Eq. 3.36}$$

Si la déformation appliquée est inférieure à Z_c , $Z_c/\gamma_0 \gg 1$, les modules sont :

$$G'_p = G_p \left(1 + \frac{1}{1 + N^2} \right) \quad \text{Eq. 3.37}$$

$$G''_p = G_p \left(\frac{N}{1 + N^2} \right) \quad \text{Eq. 3.38}$$

Dans ce cas, un domaine linéaire est défini, et les modules de conservation et de perte peuvent être simulés avec les équations 3.37 et 3.38.

La figure 3.26 montre l'exemple d'une simulation pour le composite PEOBV avec 25.6% en volume de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $G_p = 426 \text{ kPa}$, $N=0$ pour le modèle sans leap frog et $N=20$ pour le modèle avec leap frog.

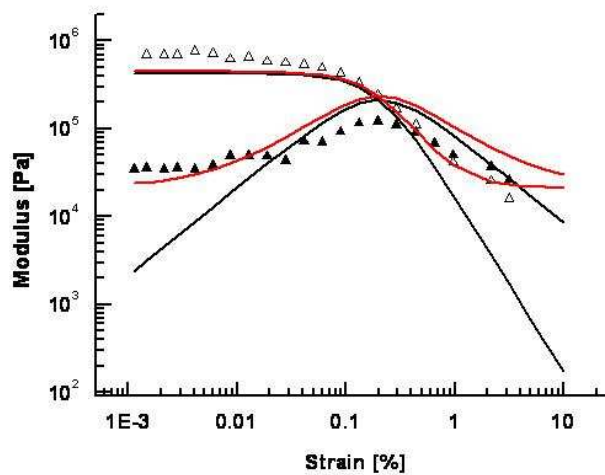


Figure 3.26 : Variation des modules de conservation \triangle et de perte \blacktriangle en fonction de la déformation, — modèle sans leap frog, — modèle avec leap frog.

Dans l'approche proposée, dans le cas des polymères très chargés et bien dispersés, un plateau est observé seulement sur le module de conservation G' . Pour une mauvaise dispersion de forts taux de charges dans une matrice polymère générant des agglomérats, le comportement rhéologique montre un plateau sur G' et sur G'' . Les plateaux sur G' et G'' observés en présence des agglomérats peuvent être expliqués dans le cadre du modèle de Leonov, avec des phénomènes de rupture et réagglomération et des mouvements des particules qui forment l'agglomérat.

7. L'utilisation du modèle pour la détection d'agglomérats dans des conditions variables de mélangeage

7.1 Influence du temps de mélangeage à faible taux de charge

L'influence du temps a été étudiée sur les systèmes chargés à 10 et 60% représentatifs des composites peu et très concentrés. A partir des mélanges à différents temps de mélangeage des balayages en déformation sont réalisés afin de déterminer le domaine linéaire. A bas taux de charge ($\phi=0.036$), le domaine linéaire est très étendu et n'apporte pas d'information sur la dispersion.

Les graphiques présentés par la suite montrent les balayages en fréquence à déformation constante dans le domaine linéaire pour les mélanges avec $\phi=0.036$ réalisés à des temps de mélangeage de 2, 4, 6, 8 et 10 min avec la matrice la plus visqueuse ainsi qu'avec la matrice la moins visqueuse.

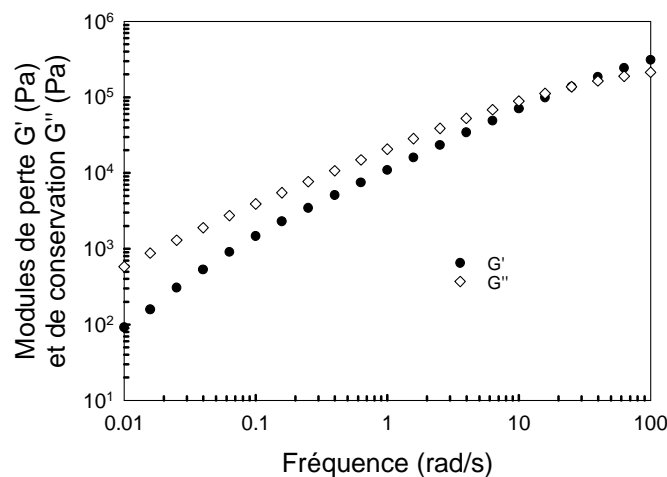


Figure 3.27: Module de perte et de conservation. PEOHV-Mg(OH)₂ $\phi=0.036$ à 2, 4, 6, 8 et 10 min de temps de mélangeage. Les courbes se superposent.

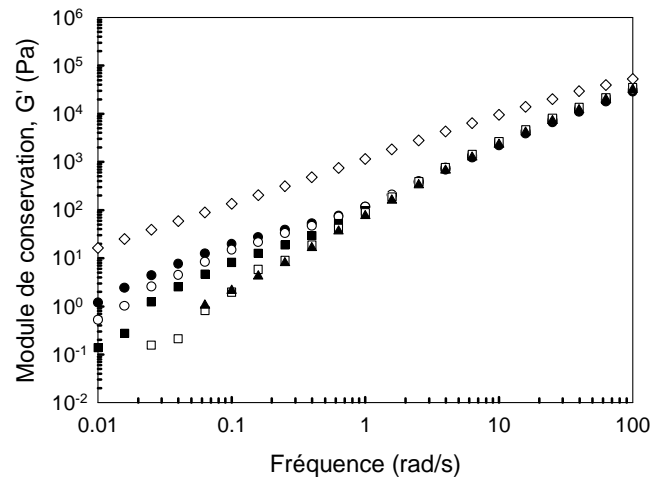


Figure 3.28 : Module de conservation, PEOBV- $Mg(OH)_2$ $\phi=0.036$ à 2, 4, 6, 8 et 10 min de temps de mélangeage et module de perte.
 ◇ Module de pertes G'' à différents temps (les courbes G'' se superposent).

Les balayages en fréquence portés sur les figures 3.27 et 3.28 confirment une différence structurale entre les composites réalisés avec PEOHV et avec PEOBV. Dans le cas des mélanges réalisés avec la matrice la plus visqueuse (Figure 3.27) aucune variation des modules G' et G'' n'est observée en fonction du temps de mélangeage, les courbes se superposent. En effet, la contrainte appliquée lors du mélangeage dépasse largement la contrainte critique de rupture des agglomérats. Dès les premiers instants les agglomérats sont éliminés.

Dans le cas de la matrice la moins visqueuse (Figure 3.28), aucune variation n'est observée sur le module G'' mais une relaxation à basse fréquence est visible sur G' . Cette relaxation, liée à la présence d'agglomérats et à leur relaxation de forme, diminue avec le temps de mélangeage (Figure 3.29).

Dans la figure 3.29, le spectre de temps de relaxation est calculé à partir des mesures en rhéométrie dynamique en utilisant un logiciel développé au sein du laboratoire. Des temps de relaxation longs liés aux agglomérats sont observés aux premiers instants du mélangeage.

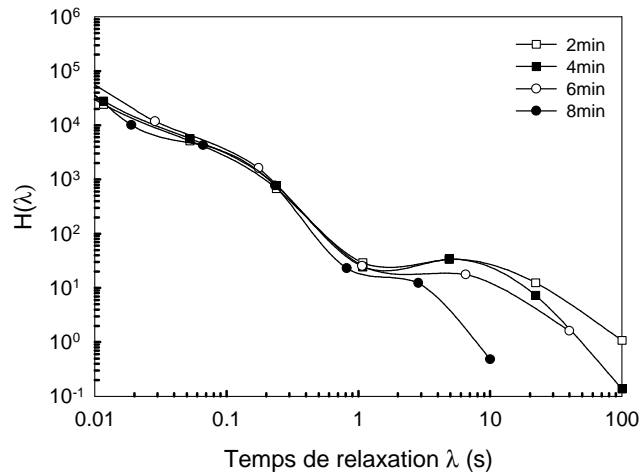


Figure 3.29 : Spectre continu du temps de relaxation des mélanges réalisés avec PEOBV ($\phi=0.036$) pour différents temps de mélangeage.

7.2 Influence du temps de mélangeage à fort taux de charge

Les figures 3.30 à 3.33 présentent le domaine linéaire lors des balayages en déformation à une fréquence de 1 rad/s dans le cas des composites contenant de forts taux de charge ($\phi=0.336$) après un premier balayage qui peut effacer l'histoire mécanique liée à la mise en place de l'échantillon.

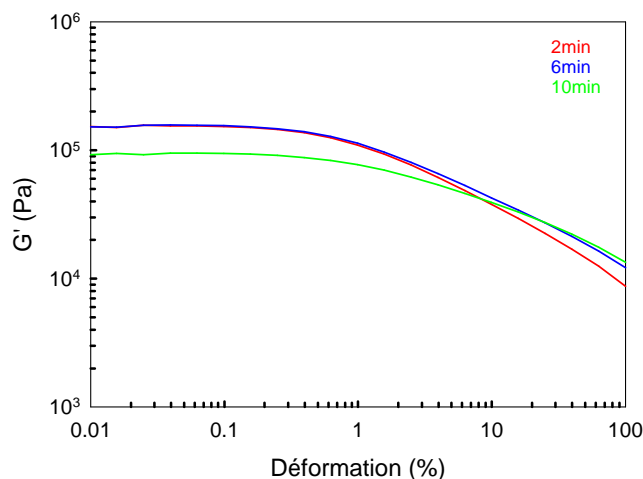


Figure 3.30 : Module de conservation lors des balayages en déformation pour les composites PEOHV ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction du temps de mélangeage.

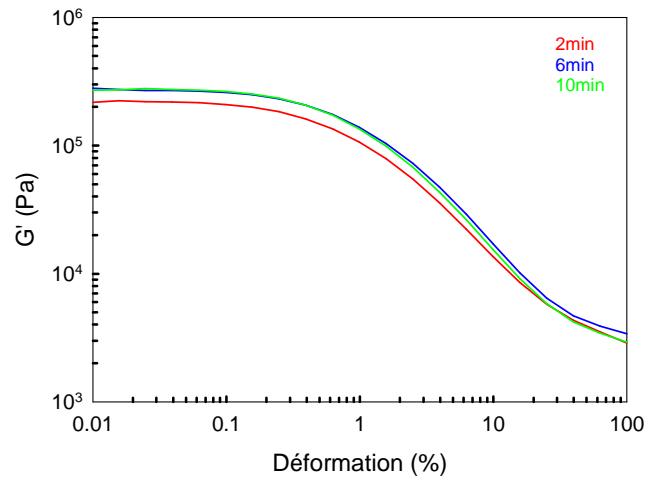


Figure 3.31 : Module de conservation lors des balayages en déformation pour les composites PEOBV ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction du temps de mélangeage.

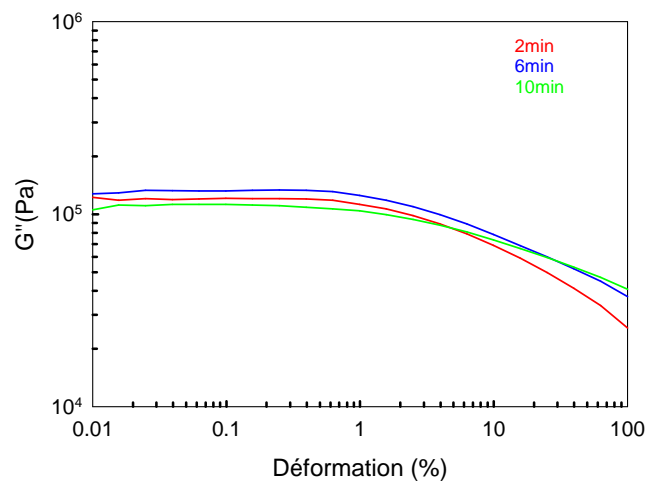


Figure 3.32 : Module de perte lors des balayages en déformation pour les composites PEOHV ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction du temps de mélangeage.

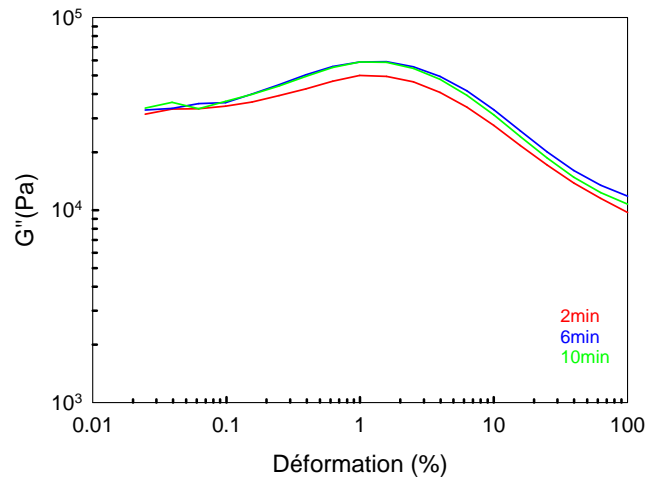


Figure 3.33 : Module de perte lors des balayages en déformation pour les composites PEOBV ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction du temps de mélangeage.

Le domaine linéaire pour les composites à forte teneur en charge est limité mais ne varie pas avec le temps de mélangeage. Pour PEOHV, l'absence de maximum sur G'' indique une bonne dispersion quelque soit le temps de mélangeage, alors que pour PEOBV un maximum lié à la présence d'agglomérats est observé sur G'' .

Les figures 3.34 à 3.37 montrent les modules dynamiques lors des balayages en fréquence pour des mélanges contenant 33.6% en volume de $Mg(OH)_2$ pour différents temps de mélangeage. Malgré l'instabilité du signal sur le module de perte, liée au caractère élastique des composites, le comportement des composites avec PEOHV indique un comportement gel avec une évolution montrant une amélioration de la dispersion. La présence d'un plateau sur G'' pour les composites avec PEOBV indique la présence d'agglomérats et une moindre évolution du réseau.

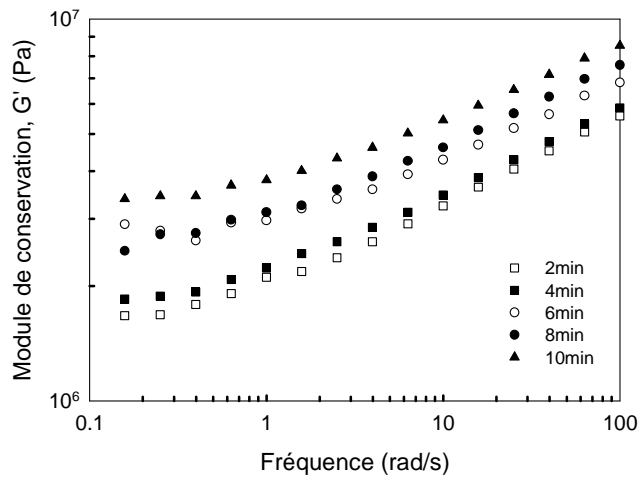


Figure 3.34 : Module de conservation pour PEOHV $Mg(OH)_2$ ($\phi=0.336$). Influence du temps de mélangeage.

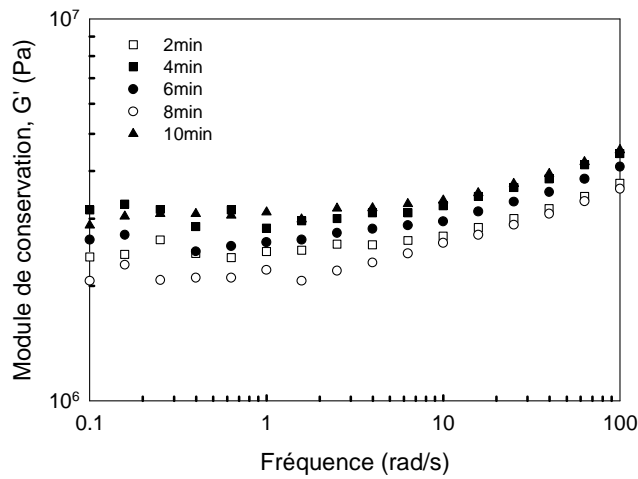


Figure 3.35 : Module de conservation pour PEOBV- $Mg(OH)_2$ ($\phi=0.336$) Influence du temps de mélangeage

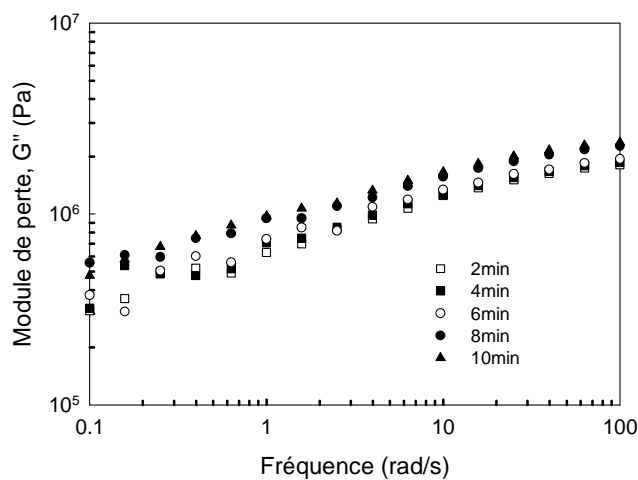


Figure 3.36: Module de perte pour PEOHV- $Mg(OH)_2$ ($\phi=0.336$). Influence du temps de mélangeage.

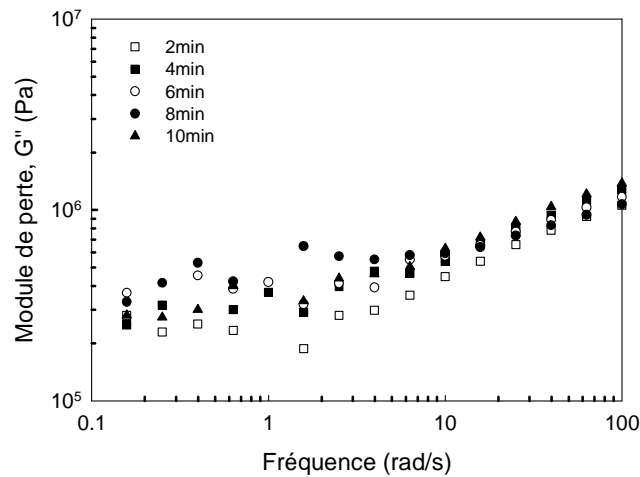


Figure 3.37 : Module de perte pour PEOBV-Mg(OH)₂ ($\phi=0.336$). Influence du temps de mélangeage.

7.3 Influence de la vitesse de cisaillement à faible taux de charge

Les balayages en fréquence dans le domaine linéaire sont montrés aux figures 3.38 et 3.39 pour les composites à bas taux de charge. Le temps de mélangeage est de 6 min et le taux de charge est de 3.6% en volume.

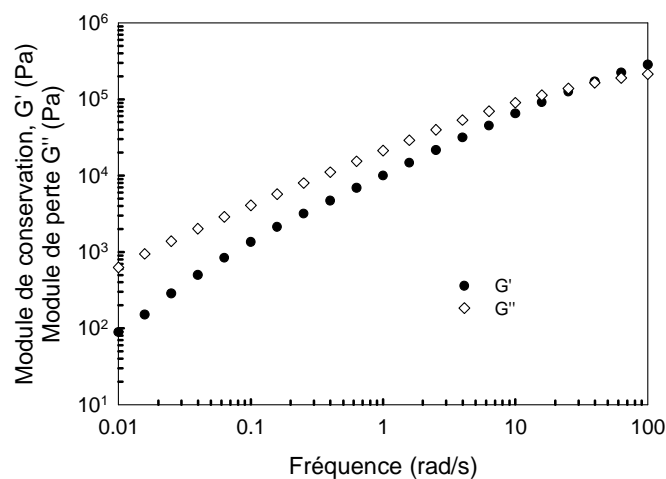


Figure 3.38 : Module de perte et de conservation. PEOHV- Mg(OH)₂ ($\phi=0.036$) à 14, 28.5,56 et 100 tr/min (les courbes se superposent).

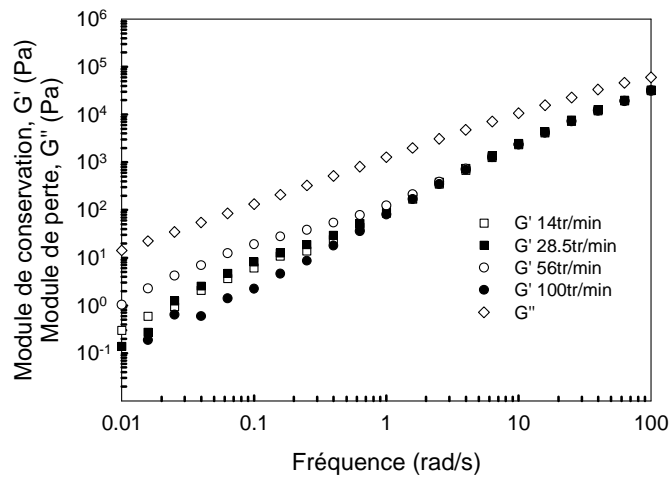


Figure 3.39 : Module de perte et de conservation. PEOBV- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\phi=0.036$) à 14, 28.5, 56 et 100 tr/min. Module de pertes G'' à différents temps (les courbes se superposent).

L'analyse de l'influence de la vitesse de cisaillement montre que, comme dans le cas du temps de mélangeage, ce paramètre ne semble pas influencer le comportement rhéologique des composites contenant 10% en masse de charge avec la matrice la plus visqueuse. Pour les composites élaborés avec la matrice la moins visqueuse la relaxation à basse fréquence des agglomérats est observable, même pour le composite réalisé à 56 tr/min en cohérence avec la présence d'agglomérat mesurée dans l'étude morphologique (Chapitre 2, Tableau 4). Par contre à 100 tr/min la relaxation a disparu.

7.4 Influence de la vitesse de cisaillement à fort taux de charge

Les figures 3.40 à 3.43 présentent le domaine linéaire lors des balayages en déformation à 1 rad/s pour les composites contenant 33.6% en volume de charge après un premier balayage pour effacer l'histoire mécanique. Les balayages en déformation à 1 rad/s confirment la présence d'agglomérats pour les composites avec la matrice la moins visqueuse. En effet, un maximum sur G'' est observé pour les composites avec PEOBV.

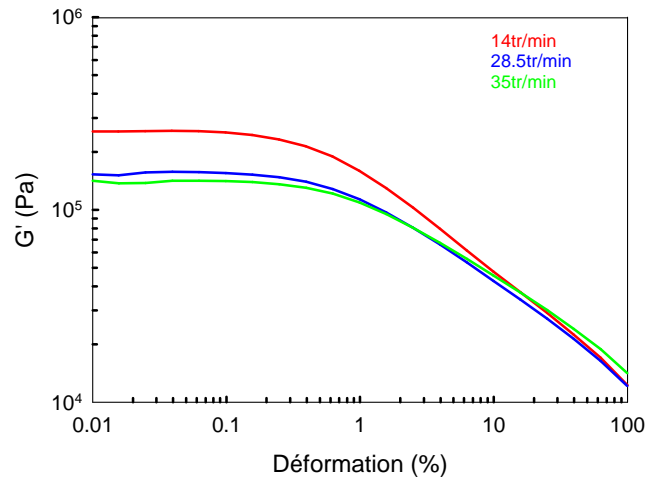


Figure 3.40: Module de conservation lors des balayages en déformation pour les composites PEOHV- $Mg(OH)_2$ ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction de la vitesse de cisaillement.

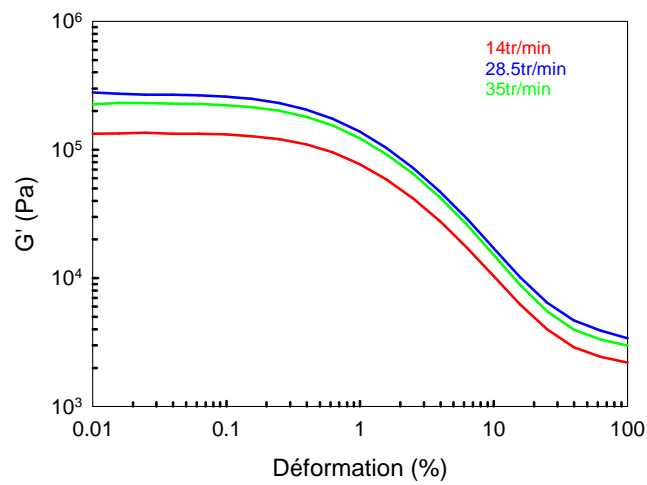


Figure 3.41 : Module de conservation lors des balayages en déformation pour les composites PEOBV- $Mg(OH)_2$ ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction de la vitesse de cisaillement.

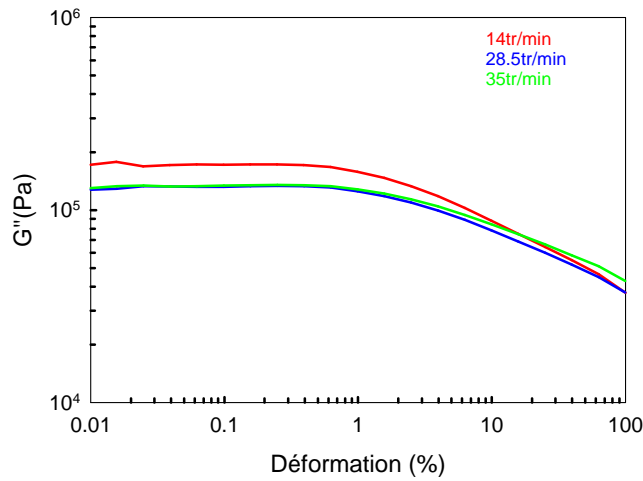


Figure 3.42 : Module de perte lors des balayages en déformation pour les composites PEOHV-Mg(OH)₂ ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction de la vitesse de cisaillement.

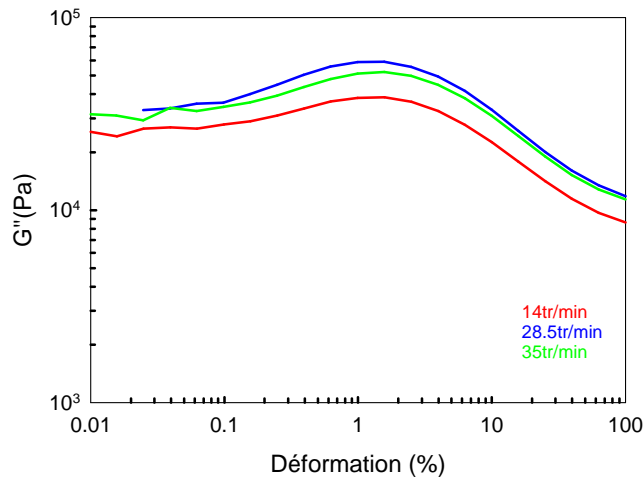


Figure 3.43 : Module de perte lors des balayages en déformation pour les composites PEOBV-Mg(OH)₂ ($\phi=0.336$) après un premier cycle en fonction de la vitesse de cisaillement.

Les modules de conservation lors des balayages en fréquence pour les composites à forte teneur en charge sont présentés dans les figures 3.44 et 3.45.

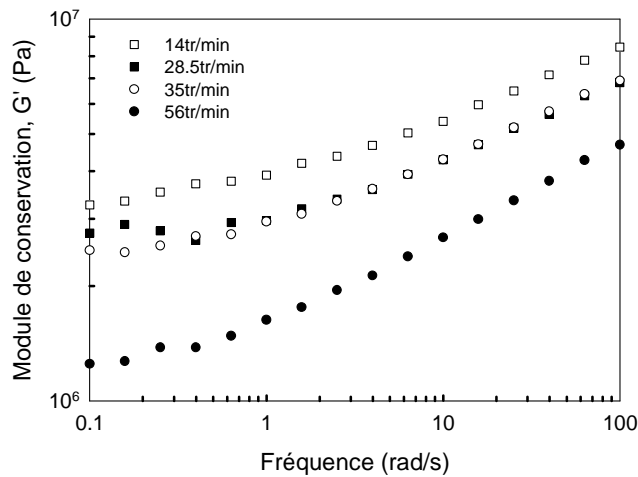


Figure 3.44 : Module de conservation pour PEOHV-Mg(OH)₂ ($\phi=0.336$).
Influence de la vitesse de cisaillement.

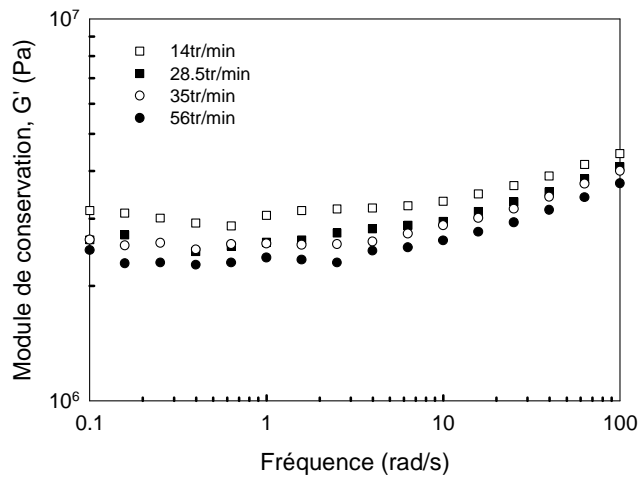


Figure 3.45 : Module de conservation pour PEOBV-Mg(OH)₂ ($\phi=0.336$).
Influence de la vitesse de cisaillement.

Un plateau sur le module de conservation est observé pour toutes les compositions avec une évolution peu significative sauf pour le composite avec PEOHV à 56tr/min, où le plateau est clairement déplacé vers les petites valeurs de G' . Ce comportement est dû à la dégradation thermomécanique, vérifiée par chromatographie d'exclusion stérique GPC-SEC (cf Figure 2.50, Chapitre 2).

Les modules de perte présentent un plateau à basse fréquence pour la matrice la moins visqueuse et le comportement est celui d'un gel pour les composites réalisés avec PEOHV.

8. Conclusions sur la caractérisation par rhéologique de la dispersion

La dispersion de particules minérales a été caractérisée par rhéométrie dynamique à l'état fondu. Une influence du taux de charge et de l'état de dispersion sur le comportement rhéologique des composites est observée lors des balayages en fréquence à déformation constante. Le comportement rhéologique est en effet très différent selon la matrice utilisée pour disperser la charge. La formation d'un plateau sur le module de conservation pour les deux matrices a été identifiée à fort taux de charge. Pour la matrice la moins visqueuse il y a aussi formation d'un plateau sur le module de perte. Un modèle rhéologique dérivé du modèle de Leonov a été développé pour expliquer ce phénomène et corréler le comportement rhéologique à l'état de dispersion. Ce modèle montre que des phénomènes d'agglomération et de désagglomération sont responsables du comportement rhéologique observé dans le cas de PEOBV. D'autres mouvements internes des particules dans l'agglomérat participent à ces phénomènes dissipatifs à basse fréquence. Le plateau secondaire de G'' est donc bien lié à la présence d'agglomérats tandis que dans le cas d'une bonne dispersion ce plateau n'est pas observé.

Les balayages en déformation à basse fréquence montrent la formation d'un maximum qui est lié à la dissipation d'énergie causée par la rupture des agglomérats et qui est correctement prédit par le modèle proposé.

En accord avec les autres techniques de caractérisation, la rhéométrie dynamique montre que le temps de mélangeage a une influence plus importante sur la dispersion de particules dans la matrice la moins visqueuse que dans PEOHV pour des composites à bas taux de charge. Le comportement rhéologique est aussi très différent. Un temps de relaxation long a été identifié pour les mélanges contenant des agglomérats (PEOBV-10% en masse de charge à temps courts). Ce temps correspond à la relaxation de forme des agglomérats.

Pour les composites à forte teneur en charge, les mesures rhéologiques montrent une faible influence du temps de mélangeage dans la matrice PEOHV. Une différence a été observée concernant l'apparition de plateaux sur le module G'' .

L'analyse de l'influence de la vitesse de cisaillement dans le mélangeur interne montre que pour les composites peu chargés, ce paramètre n'influence pas significativement la dispersion. Pour les mélanges à forte teneur en charge, une dégradation a été observée pour les composites avec la matrice la plus visqueuse à 56 tr/min.

Références

- [ALI 08] Alig I., Skipa T., Lellinguer D., Potschke P. - Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy - *Polymer*, 2008, 49, 3524-3532
- [AMA 83] Amari T., Watanabe K. - Rheological properties of disperse systems of pigment - *Polymer Engineering Reviews*, 1983, 3, 277
- [AMA 97] Amari T., Uesugi K., Suzuki H. - Viscoelastic properties of carbon black suspension as a flocculated percolation system - *Progress in Organic Coatings*, 1997, 31, 171-178
- [ARA 92] Aranguren M. I., Mora E., DeGroot J. V., Macosko C. W. - Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts - *Journal of Rheology*, 1992, 36 (6), 1165-1182
- [BAR 06] Bar-Chaput S., Carrot C. - Rheology as a tool for the analysis of the dispersion of carbon filler in polymers - *Rheologica Acta*, 2006, 45, 339-347
- [BOO 63] Boonstra B. B., Medalia A. I. - Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates - *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, 36, 115
- [CAR 07] Carrot C., 2007, Formation : Rhéologie des Polymères Chargés
- [CAR 09] Carrot C., Olalla B., *De Gennes Conference*, 2009, Poster "On the use of the Leonov's model for the explanation of a secondary plateau on the loss modulus of heterogeneous polymer systems"
- [CAR 10] Carrot C., Majesté J-C., Olalla B., Fulchiron R. - On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer–filler systems with agglomerates - *Rheologica Acta*, 2010, 49, 513-527
- [DOU 95] Douglas J. F., Garboczi E. J. - Intrinsic Viscosity and the Polarizability of Particles Having a Wide Range of Shapes - *Advances in Chemical Physics*, 1995, 91, 85-153
- [EIN 06] Einstein A. - A new determination of the molecular dimensions - *Annalen der Physik*, 1906, 19, 289-306

[GRA 90] Graebing D., Muller R. - Rheological behavior of polydimethylsiloxane / polyoxyethylene blends in the melt. Emulsion model of two viscoelastic liquids - *Journal of Rheology*, 1990, 34, 193-205

[GRA 93] Graebing D., Muller R., Paliarne J. F. - Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt, interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids - *Macromolecules*, 1993, 26, 320-329

[GUT 45] Guth E. - Theory of Filler Reinforcement - *Journal of Applied Physics*, 1945, 16, 20-25

[HEI 02] Heinrich G., Klüppel M. - Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers - *Advances in Polymer Science*, 2002, 160, 1-44

[HOR 94] Hornsby P. R., Mthupha A. - Rheological characterization of polypropylene filled with magnesium hydroxide - *Journal of Materials Science*, 1994, 29, 5293-5301

[JAG 04] Jäger K. M., Eggen S. S. - Scaling of the viscoelasticity of highly filled carbon black polyethylene composites above the melting point - *Polymer*, 2004, 45, 7681-7692

[KIT 81] Kitano T., Kataoka T., Shirota T. - An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers - *Rheologica Acta*, 1981, 20, 207-209

[KOS 86] Kosinski L. E., Caruthers J. M. - The effect of molecular weight on the rheological properties of poly(dimethylsiloxane) filled with fumed silica - *Rheologica Acta*, 1986, 25, 153-160

[KOT 04] Kotsilkova R., Nesheva D., Nedkov I., Krusteva E., Stavrev S. - Rheological, electrical, and microwave properties of polymers with nanosized carbon particles - *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, 2220-2227

[KRI 59] Krieger I. M., Dougherty T. J. - A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres - *Transactions of the Society of Rheology*, 1959, 3, 137-152

[KRI 72] Krieger I. M. - Rheology of monodisperse lattices - *Advances Colloid Interface Science*, 1972, 3, 111-136

- [LEB 08] Leboeuf M., Ghamri N., Brulé B., Coupez T., Vergnes B. - Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of polyamide filled with carbon Black - *Rheologica Acta*, 2008, 47, 201-212
- [LEO 90] Leonov A.I. - On the rheology of filled polymers - *Journal of Rheology*, 1990, 34, 1039-1064
- [LER 04] Lertwimolnun W., Vergnes B. - Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile - *Rheologie*, 2004, 5, 27-35
- [PAL 90] Palierne J. F. - Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension - *Rheologica Acta*, 1990, 29, 204-214
- [PAY 62] Payne A. R. - The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I - *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, 6, 57-63
- [PAY 65] Payne A. R. - Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers - *Journal of Applied Polymer Science*, 1965, 9, 2273-2284
- [QUE 77] Quemada D. - Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle I. Viscosity-concentration relationship - *Rheologica Acta*, 1977, 16, 82-94
- [SMA 44] Smallwood H.M. - Limiting Law of the Reinforcement of Rubber - *Journal of Applied Physics*, 1944, 15, 758-767
- [SUD 03] Sudduth R. D. - Influence of nanoscale fibres and discs on intrinsic modulus and packing fraction of polymeric particulate composites and suspensions - *Materials Science and Technology*, 2003, 19, 1181-1190
- [SUE 83] Suetsugu Y., White J. L. - The influence of particle size and surface coating of calcium carbonate on the rheological properties of its suspensions in molten polystyrene - *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28, 1481-1501
- [TRI 07] Tribut L., Fenouillot F., Carrot C., Pascault J. P. - Rheological behavior of thermoset/thermoplastic blends during isothermal curing: Experiments and modeling - *Polymer*, 2007, 48, 6639-6647

[ULM 74] Ulmer J. D., Hess W. M., Chirico V. E. - The effects of carbon black on rubber hysteresis - *Rubber Chemistry and Technology*, 1974, 47, 729

[VIN 96] Vinckier I., Moldenaers P., Mewis J. - Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear-flow - *Journal of Rheology*, 1996, 40, 613-631

[WIN 86] Winter H. H., Chambon F. - Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point - *Journal of Rheology*, 1986, 30, 367-382

[YAN 88] Yanovsky Yu. G., Vinogradov G. V., Barancheva V. V. - Peculiarities of the rheological behaviour of linear flexible chain polymers with various fillers - *Progress and Trends in Rheology II*, 1988, 218-220

[ZAL 98] Zallen R., *Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, 1998

[ZHA 06] Zhang X., Yang G., Lin J. - Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite - *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2006, 44, 2161-2172

Chapitre 4 : Application du procédé d'extrusion bivia pour la dispersion d'hydroxyde de magnésium

Résumé

L'extrusion bivia est un procédé de mise en œuvre des matériaux plastiques chargés utilisé notamment dans l'industrie de la câblerie. Ce chapitre porte sur l'étude de la dispersion d'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ en extrusion bivia sur la base des connaissances acquises sur les mécanismes en milieu dilué et concentré et en mélangeur interne. Une première partie concerne l'étude bibliographique de la dispersion de charges par extrusion bivia. Ensuite le protocole expérimental de mélangeage (profil de vis, températures, formulation, etc.) sera détaillé ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse de l'état de dispersion par extrusion bivia. Ce chapitre se conclura par la présentation des résultats obtenus par extrusion bivia, concernant l'état de dispersion et les propriétés mécaniques.

Sommaire

1. L'utilisation de l'extrusion comme procédé de dispersion de charges dans les polymères	189
2. Protocoles expérimentaux	191
2.1 Procédé de mélangeage, choix du profil de vis, formulations et autres conditions de mélangeage.....	191
2.2 Les techniques de caractérisation de l'état de dispersion.....	193
3. Résultats et discussion.....	194
3.1 Procédé de mélangeage	194
3.2 Vérification du taux de charge	196
3.3 Dégradation	197
3.4 Microscopie électronique à balayage-EDX MEB-EDX	197
3.5 Rhéométrie dynamique à l'état fondu	203
3.6 Test mécaniques – Traction.....	210
4. Conclusions	211

A la suite de l'étude sur les mécanismes de dispersion élémentaire et global, les paramètres influençant la dispersion ont été précisés.

Les études en milieu dilué et en milieu concentré ont permis de conclure que c'est la matrice la plus visqueuse qui disperse le mieux par rupture des agglomérats alors que dans la matrice la moins visqueuse, PEOBV, érosion et rupture coexistent.

Industriellement, l'utilisation d'une matrice visqueuse pour disperser la charge se heurte aux difficultés liées à la fabrication d'un mélange avec 60% de charge.

Pour résoudre ce problème, il est proposé de combiner les deux matrices. La matrice la plus visqueuse aura le rôle de matrice dispersante tandis que la matrice PEOBV facilitera la mise en œuvre, en diminuant la viscosité à la sortie de l'extrudeuse. Il sera notamment intéressant de découpler dans différentes sections de vis des fonctions de dispersion et des fonctions de transport. Ceci est possible dans une extrudeuse bivis modulaire.

Dans ce chapitre, plusieurs formulations seront testées. La réalisation de mélanges avec différents taux de chaque matrice et l'introduction des ingrédients dans un ordre variable seront analysés et l'état de dispersion étudié dans chaque cas.

1. L'utilisation de l'extrusion comme procédé de dispersion de charges dans les polymères

Pour la réalisation de composites, différentes techniques de compoundage peuvent être utilisés, mélangeur interne, extrusion mono-vis et extrusion bivis. Selon de nombreux auteurs l'extrusion bivis est le procédé qui permet d'obtenir le meilleur degré de dispersion. Kalyon [KAL 88] compare les différents types d'extrudeuses et les décrit en expliquant leur fonctionnement, l'extrudeuse bivis est clairement identifiée comme un outil de mélangeage plus adéquat que la mono-vis pour la réalisation de polymères chargés. Dans l'extrusion bivis co-rotative, la dispersion a lieu essentiellement dans les éléments de mélangeage par effet de la contrainte et de l'apport des écoulements élongationnels.

L'utilisation de l'extrudeuse bivis a déjà été citée dans le cadre de la dispersion de $Mg(OH)_2$. Cependant les auteurs l'ont utilisée plutôt comme un outil simple de mélangeage et n'ont pas cherché à comprendre comment faire varier les paramètres dans l'extrudeuse pour améliorer l'état de dispersion ou pour faciliter le compoundage.

Dans l'extrudeuse modulaire bi vis de nombreux paramètres peuvent être variés : le profil de vis, les positions d'alimentation, le profil de température, la vitesse de cisaillement, etc. Ces paramètres affectent l'efficacité de l'extrudeuse.

Le profil de vis utilisé est le paramètre qui joue le rôle principal. Le débit d'extrusion, le temps de résidence et donc la capacité de dispersion sont fonction du profil de vis choisi (nombre de contrefilets, éléments de mélangeage, etc.). Le temps de résidence améliore l'état de dispersion, mais un excès de contrefilets peut dégrader la dispersion [DEN 01].

La position de l'alimentation est également un paramètre important de même que l'ordre d'introduction. Pour Anderson [AND 02], les meilleures dispersions sont obtenues quand charge et matrice sont introduites simultanément. Les dilutions successives d'un mélange-maître plus chargé sont aussi recommandées [VIL 08]. D'autres réalisent un prémélangeage de charge et polymère à froid et introduisent ce prémélange dans l'extrudeuse [ESS 87]. Ishbashi et al. [ISH 98] et Lozano et al. [LOZ 04] introduisent d'abord le polymère. La charge est introduite dans une zone de l'extrudeuse en aval pour introduire la charge dans le polymère complètement fondu.

Le profil de température influence également l'état de dispersion. Villmow [VIL 08] a observé qu'un incrément de température dans la région proche de la filière donne une meilleure dispersion de nanotubes de carbone dans une matrice polyacide lactique. L'état de dispersion est amélioré en utilisant un profil avec des éléments de mélangeage et en augmentant la vitesse de rotation des vis.

Une vitesse de cisaillement importante assure la rupture des agglomérats [ESS 87]. Ceci est un avantage des extrudeuses par rapport au mélangeur interne dans lequel les vitesses de cisaillement obtenues ne sont pas très élevées et où des problèmes de contrôle de la température sont rencontrés.

Dans le cas d'une dispersion de nanocharges d'argile dans du polypropylène, en faisant varier les conditions d'extrusion, Lertwimolnun et Vergnes [LER 05] ont conclu que l'exfoliation et la dispersion des charges sont favorisées en augmentant la contrainte et le temps de séjour et en diminuant la température des fourreaux. Modesti [MOD 05] confirme que c'est la contrainte qui est le paramètre clé de la dispersion.

Dans le cas des mélanges polymère-Mg(OH)₂ par extrusion, les auteurs n'ont pas porté d'attention significative à l'amélioration du procédé de dispersion de la charge [HAU 06], [CHE 09].

2. Protocoles expérimentaux

2.1 Procédé de mélangeage, choix du profil de vis, formulations et autres conditions de mélangeage

Comme précédemment, deux types de composites ont été sélectionnés pour l'étude de la dispersion de l'hydroxyde de magnésium en extrusion bivis : Des dispersions à faible taux de charge (10%) et à fort taux de charge (60%) ont été réalisées en combinant les matrices fluide et visqueuse dans des introductions séquencées avec des formulations variables. Les composites ont été réalisés dans une extrudeuse modulaire bivis co-rotative Clextral BC21. Les vis ont un diamètre de 25 mm et elles sont interpénétrées. La distance entre les axes des vis est de 21 mm. La longueur de la bivis est de 900 mm. La filière est cylindrique et a un diamètre de 4 mm permettant d'obtenir un jonc qui sera granulé.

La figure 4.1 représente schématiquement l'extrudeuse bivis et les conditions expérimentales (profil de vis, température, position des alimentations, débit, vitesse de rotation des vis).

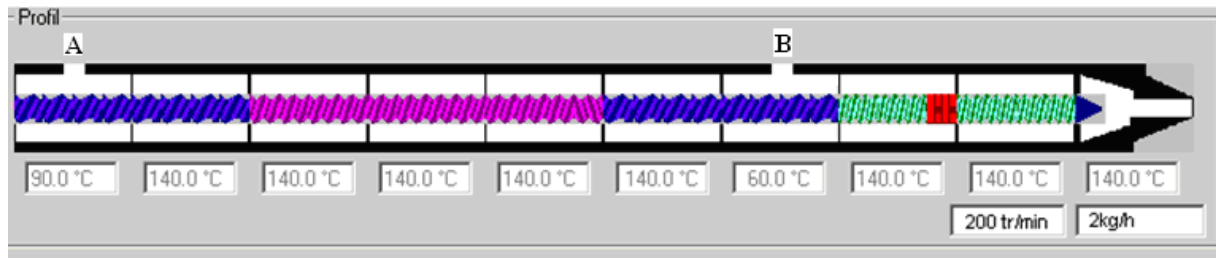


Figure 4.1 : Schéma de profil de vis. Les températures sont indiquées ainsi que la vitesse de rotation des vis et le débit. Les pas de vis utilisés sont représentés par différentes couleurs : bleu pas 33, rose pas 25, vert pas 16, rouge malaxeur.

Le fourreau est divisé en 9 zones, plus la filière, et possède deux ouvertures. La première ouverture (A) se situe dans la zone 1 sous la trémie, une deuxième ouverture (B) placée en zone 7 permettra une alimentation secondaire. Deux doseurs (trémies A et B) sont placés à chaque ouverture. Ces doseurs peuvent être équipés de vis poudre ou granulé. Dans le cas où les doseurs sont utilisés pour introduire la poudre mélangée avec la charge, une combinaison d'une vis de type poudre et une vis de type polymère a été utilisée.

La figure 4.1 présente le profil avec les températures de chaque zone. La vitesse de rotation des vis est de 200 tr/min et le débit est de 2 kg/h. Ce profil est constitué de vis de transport de

pas 16, 33 et 25, un contrefilet en zone 5 et un bloc de mélangeurs en zone 8. Ces deux éléments vont permettre la dispersion de la charge au sein de la matrice.

Le tableau 4.1 résume les mélanges réalisés et indique la zone d'introduction pour chaque produit. La nomenclature correspond à la quantité de PEOHV(H) et de PEOBV (B) utilisées ainsi que la quantité de $Mg(OH)_2$ introduite.

Tableau 4.1: Résumé des formulations réalisées. H : PEOHV, B=PEOBV. Quantité en % massique.

Nom	Trémie A			Trémie B		
	PEOHV	PEOBV	$Mg(OH)_2$	PEOHV	PEOBV	$Mg(OH)_2$
H45/B45/10	45		10		45	
H67.5/B22.5/10	67.5		10		22.5	
H90/10	90		10			
B90/10		90	10			
H22.5/B67.5/10	22.5		10		67.5	
H40/60	40		60			
B40/60		40	60			
H20/B20/60	20		60		20	
H30/B10/60	30		60		10	
H20/B20/30/30	20		30		20	30
H20+B20/60	20	20	60			
H20/H20/60	20		60	20		

Compte tenu de la capacité dispersante de la matrice la plus visqueuse, cette matrice est utilisée pour disperser dans un premier temps et ensuite la matrice la moins visqueuse est utilisée pour diminuer la viscosité globale à la sortie de l'extrudeuse. La charge est introduite de préférence par la trémie A avec la matrice la plus visqueuse et la matrice la moins visqueuse est introduite par la trémie B à l'exception des mélanges réalisés uniquement avec PEOBV dans lesquels cette matrice est introduite avec la charge par la trémie A. Dans le mélange H20/B20/30/30 la charge est fractionnée entre les trémies A et B. Dans H20+B20/60, les deux matrices et la charge sont introduites par la trémie A. Dans H20/H20/60, la moitié de PEOHV est introduite par la trémie A avec la charge et le reste est introduit par la trémie B.

La température est de 140°C dans toutes les zones sauf sous la première trémie A (90°C) et sous la trémie B (60°C). En effet, dans les zones d'introduction de matière la température doit être plus basse pour éviter la formation de bouchons. Si ces trémies sont à une température supérieure à la température de fusion, la matière fond à l'entrée de l'alimentation, un bouchon se forme et l'alimentation en matière est interrompue.

La quantité de charge indiquée est celle souhaitée dans le composite final, cependant, dans certains cas, la quantité de charge dans le produit final n'est pas celle attendue. Ces taux de charge sont vérifiés par la méthode habituelle de calcination. La dégradation est contrôlée par chromatographie d'exclusion stérique.

La vérification du taux de charge est ici une étape plus importante que dans le cas du mélangeur interne. En effet, dans le mélangeur l'appareil est ouvert après le mélangeage et toute la matière était récupérée. La perte de matière est dans ce cas inférieure à 1% en masse. L'extrusion est un procédé en continu dans lequel la matière est introduite par une zone et le produit est récupéré par la filière. De ce fait, il est possible que la matière reste collée à la vis ou par formation de bouchons.

2.2 Les techniques de caractérisation de l'état de dispersion

Les techniques décrites précédemment sont réutilisées dans ce chapitre.

La microscopie électronique à balayage est réalisée de la même manière que dans l'étude du mécanisme global de dispersion.

Les échantillons pour le MEB-EDX sont obtenus par fracturation des granulés obtenus par extrusion. Pour certains échantillons chargés à 60% en masse, il a été nécessaire de mouler des éprouvettes par compression pour éliminer des bulles. Ces bulles sont générées par un mauvais dégazage de l'eau pendant le procédé d'extrusion. La figure 4.2 présente deux images MEB avec détecteur d'électrons secondaires du même échantillon avec bulles et après moulage par compression.

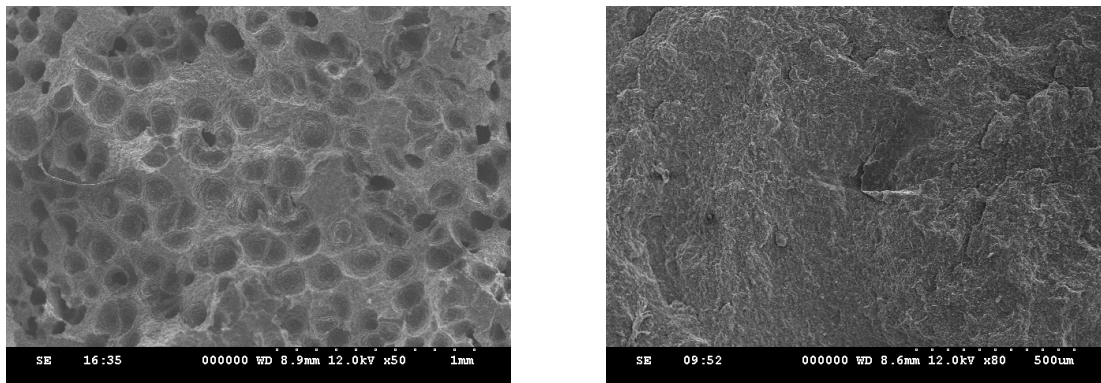


Figure 4.2 : A gauche image échantillon B40/60. A droite même échantillon après compression.

Ce problème de bulles peut être également résolu par un passage en extrusion mono-vis des granulés obtenus en extrusion bivis.

Pour la rhéométrie dynamique à l'état fondu, le protocole décrit au chapitre 3 est utilisé. Les échantillons sont moulés par compression à 140°C sous 150 bars pendant 10 min (avec les 2 premières minutes sans pression pour faire fondre la matière). Des pastilles de 25 mm de diamètre sont ensuite découpées.

Pour la préparation des tests mécaniques de traction, le protocole initialement choisi consistait à préparer les échantillons avec un moule de type haltère en pressant des granulés à 140°C pendant 10 min à 150 bars. La coalescence était imparfaite et l'interface entre granulés s'avérait être un point de faiblesse dans l'échantillon, la rupture survenant systématiquement à cet endroit. Il a donc fallu trouver un autre protocole de réalisation des échantillons.

Les tests mécaniques en traction ont donc été effectués sur des éprouvettes haltères obtenues par compression à 140°C et 150 bar après préparation d'une feuille sur un mélangeur à rouleaux à partir des granulés (6 passages à 140°C, vitesse minimale de la calandre (0.7 tr/min), entrefer de 2.5 mm, rouleaux entourés de téflon).

3. Résultats et discussion

3.1 Procédé de mélangeage

Les chapitres 2 et 3 avaient conclu à une meilleure dispersion avec la matrice la plus visqueuse.

Le tableau 4.2 résume les observations pendant le mélangeage par extrusion bivis. Le taux de charge et le débit sont indiqués. En effet pour des raisons de précision des doseurs, le débit initial de 2 kg/h n'a pas pu être maintenu. Pour les composites à 60% de $Mg(OH)_2$, la mise en œuvre est difficile. Les casses du jonc ou le blocage de la machine sont indiqués.

En général, les composites réalisés à 10% de taux de charge ne présentent pas de problèmes particuliers de mise en œuvre.

Tableau 4.2 : Résumé des principaux problèmes rencontrés pendant le procédé d'extrusion bivis

Nom	% de charge désirée	Débit (kg/h)	Pression de butée (Pa)	Qualité du fil	Blocage de la machine
H45/B45/10	10	2		Défaut	
H67.5/B22.5/10		2.1		d'extrusion au début	
H90/10		2		Défaut d'extrusion	
B90/10		2		Mauvais mélange	
H22.5/B67.5/10		2.1			
H40/60	60	2	190		
B40/60		2	60	Défaut d'extrusion	
H20/B20/60		2.4	75		
H30/B10/60		3.3	106	Rupture	
H20/B20/30/30		2	200	Rupture	Arrêt de machine
H20+B20/60		2	77		
H20/H20/60		2			Arrêt. Couple vis trop élevé

Pour deux types de mélanges, la machine s'est bloquée pendant la mise en œuvre : H20/B20/30/30 et H20/H20/60 (ce dernier composite étant difficilement réalisable). Dans le premier cas, la pression de butée était trop élevée, avec formation d'un bouchon au niveau de la filière. Dans le deuxième composite, le couple de vis était trop élevé indiquant un bouchon au niveau de la vis. En effet, dans ce cas, le polymère introduit en trémie A contient 75% de charge. Ce mélange n'était pas faisable à cause du blocage continu, la solution a été de diminuer le débit à 1 kg/h. Le mélange H40/60 génère aussi des pressions très élevées.

3.2 Vérification du taux de charge

Les taux de charge réels dans les composites ont été mesurés par calcination. Le tableau 4.3 montre le taux de charge mesuré pour chaque composite.

Tableau 4.3 : Pourcentage réel de $Mg(OH)_2$ contenu dans les composites, mesuré par calcination.

Nom	Taux de charge	Nom	Taux de charge
H45/B45/10	10	H40/60	62
H67.5/B22.5/10	10	B40/60	58
H90/10	11	H20/B20/60	62
B90/10	10	H30/B10/60	64
H22.5/B67.5/10	11	H20/B20/30/30	76
		H20+B20/60	59
		H20/H20/60	52

Dans le cas des composites à 10% en masse de $Mg(OH)_2$, le taux de charge souhaité est obtenu. Des variations plus importantes sont observées dans les composites à 60% en masse de charge. Dans le cas du mélange H20/B20/30/30 avec fractionnement de la charge, le taux est supérieur à celui attendu. Dans ce mélange, des blocages de la machine sont apparus avec une pression de butée trop élevée résultant de la concentration élevée en charge dans la filière. Dans le mélange H20/H20/60, le taux de charge est inférieur à celui attendu car dans la première trémie la quantité de polymère était si faible que la charge n'était pas transportée jusqu'à la filière.

3.3 Dégradation

L'étude de la dégradation du matériau par le procédé d'extrusion est réalisée par chromatographie SEC dans le cas des composites à forte teneur en charge. Le tableau suivant montre les mesures de la masse molaire et l'indice de polymolécularité pour les différents mélanges.

Tableau 4.4 : Masses molaires des matrices polymères des composites à forte teneur en charge mesurées avec GPC

Nom	Masse molaire, Mw (g/mol)	Index de polymolécularité
PEOHV	123000	2.4
PEOBV	70000	
H40/60	118000	2.4
B40/60	45000	2.4
H20/B20/60	63000	2.5
H30/B10/60	89500	2.8
H20/B20/30/30	64500	2.4
H20+B20/60	77200	2.8
H20/H20/60	125000	2.8

Une dégradation est observée dans tous les composites. Seul le composite H20/H20/60 semble conserver la même masse molaire que la matrice pure. Dans les autres cas, par exemple pour le mélange des deux matrices à 50%, la masse molaire est inférieure à celle de PEOBV. C'est généralement la matrice la plus visqueuse qui se dégrade par rupture de chaînes. L'indice de polymolécularité plus élevé indique aussi une plus grande distribution de longueur des chaînes.

3.4 Microscopie électronique à balayage-EDX MEB-EDX

La figure 4.3 montre les cartographies réalisées pour les différents mélanges chargés à 10% en $Mg(OH)_2$ et les histogrammes sont portés sur la figure 4.4.

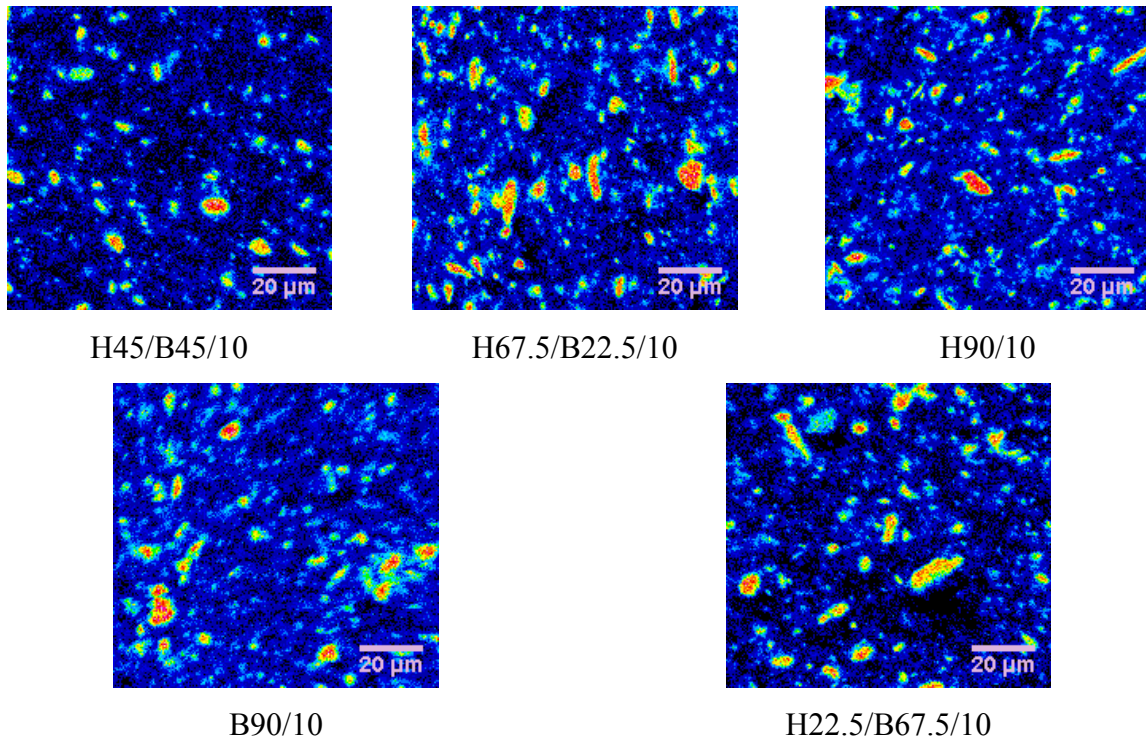
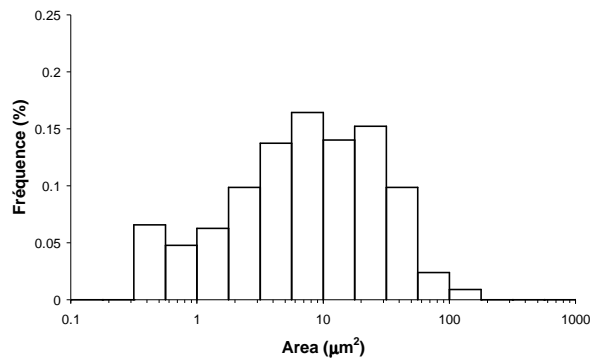
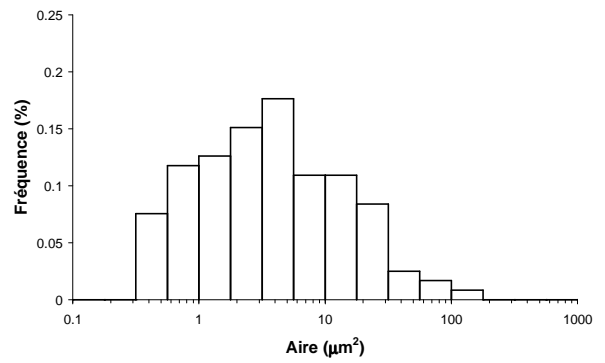


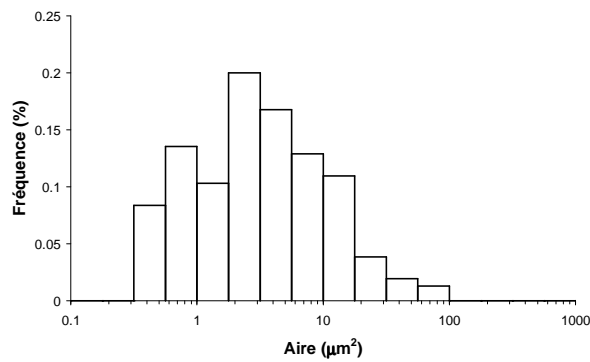
Figure 4.3 : Cartographies des composites réalisés en extrusion bivis avec 10% de taux de charge



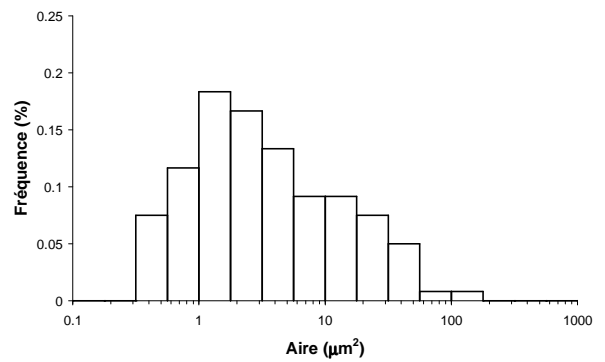
H45/B45/10



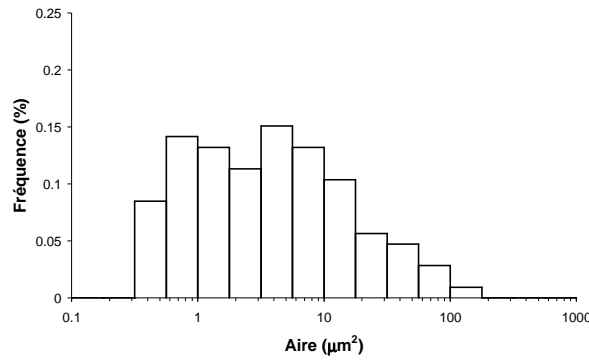
H67.5/B22.5/10



H90/10



B90/10



H22.5/B67.5/10

Figure 4.4 : Histogrammes correspondants aux cartographies de la figure 4.3.

Sans surprise, le composite qui présente le meilleur état de dispersion selon les histogrammes avec l'absence d'agglomérats de plus de $100 \mu\text{m}^2$ est H90/10. Ceux qui présentent le pourcentage le plus élevé d'agglomérats sont H22.5/B67.5 et H45/B45/10. Dans ce dernier le nombre de particules fines est élevé.

Le tableau 4.5 résume les classes de tailles observées dans les histogrammes.

Tableau 4.5 : Résumé des tailles de particules mesurées avec ImageJ.

	% en nombre de particules $S < 5 \mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $5 < S < 50 \mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $S > 50 \mu\text{m}^2$
H45/B45/10	41.2	55.5	3.3
H67.5/B22.5/10	64.7	32.8	2.5
H90/10	69	29.7	1.3
B90/10	67.5	30.8	1.6
H22.5/B67.5/10	62.3	33.9	3.8

Le mélange B90/10 est bien dispersé. En effet, même si la matrice disperse moins bien, le temps de séjour dans l'extrudeuse est maximum car charge et matrice sont introduites ensemble par la première trémie.

Les figures 4.5 et 4.6 présentent les cartographies et les histogrammes respectivement pour les composites contenant un taux de charge de l'ordre de 60%. Le seuillage a été réalisé en tenant compte de la quantité réelle de charges présente dans le composite (mesurée par calcination).

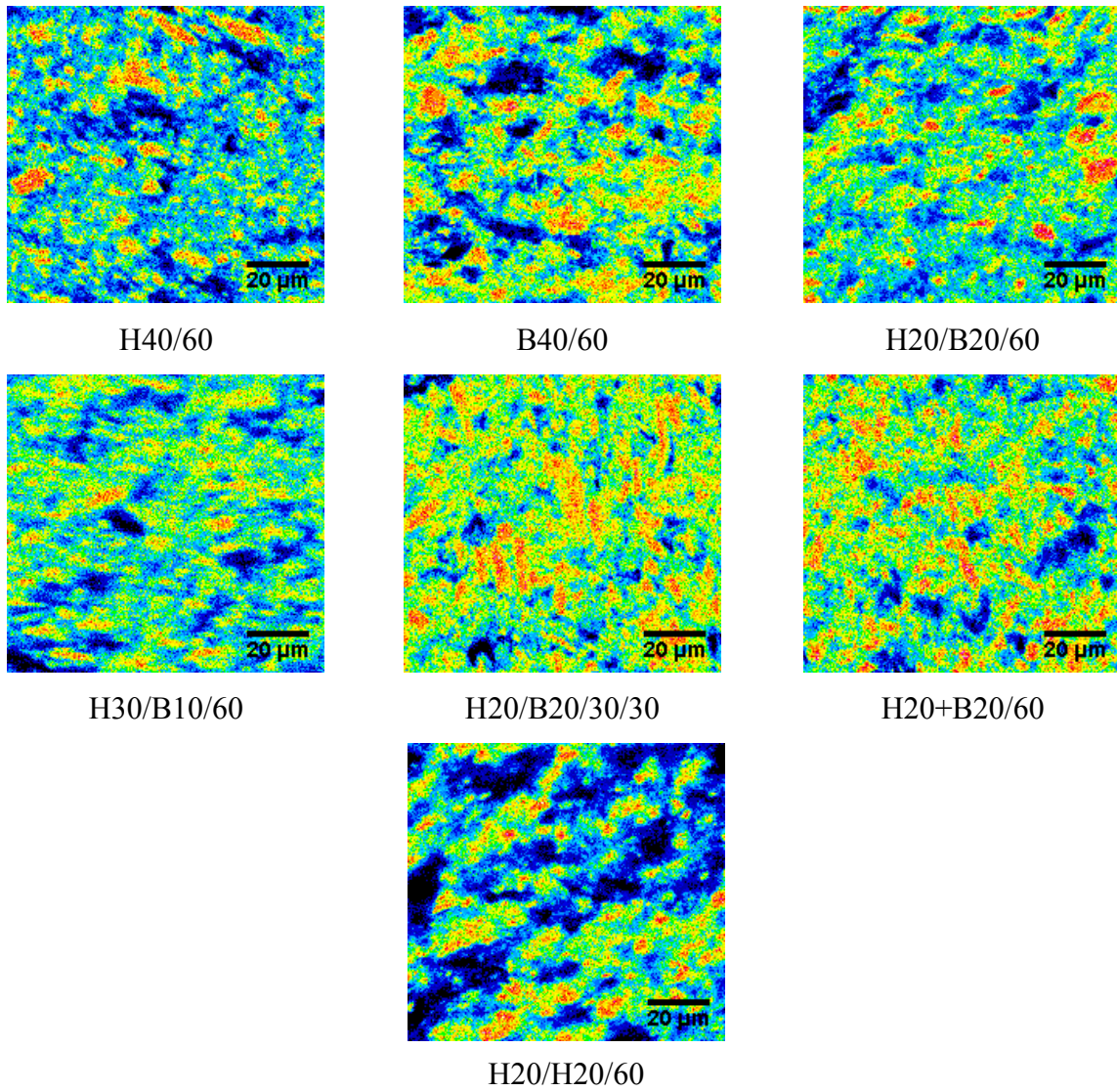
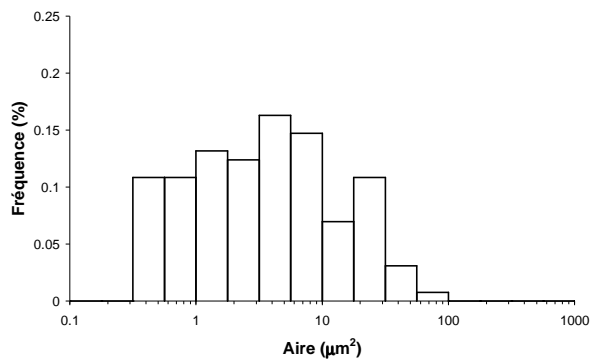
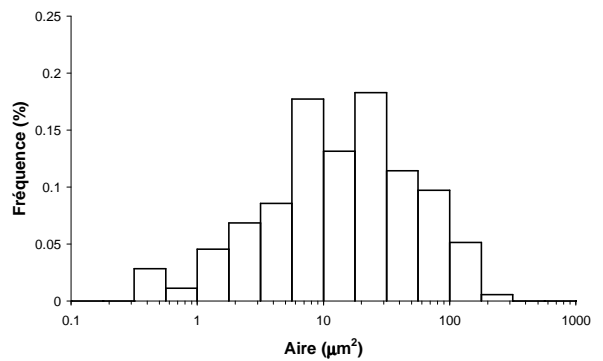


Figure 4.5 : Cartographies obtenues par microscopie MEB-EDX sur des composites à 60% en masse de $Mg(OH)_2$.



H40/60



B40/60

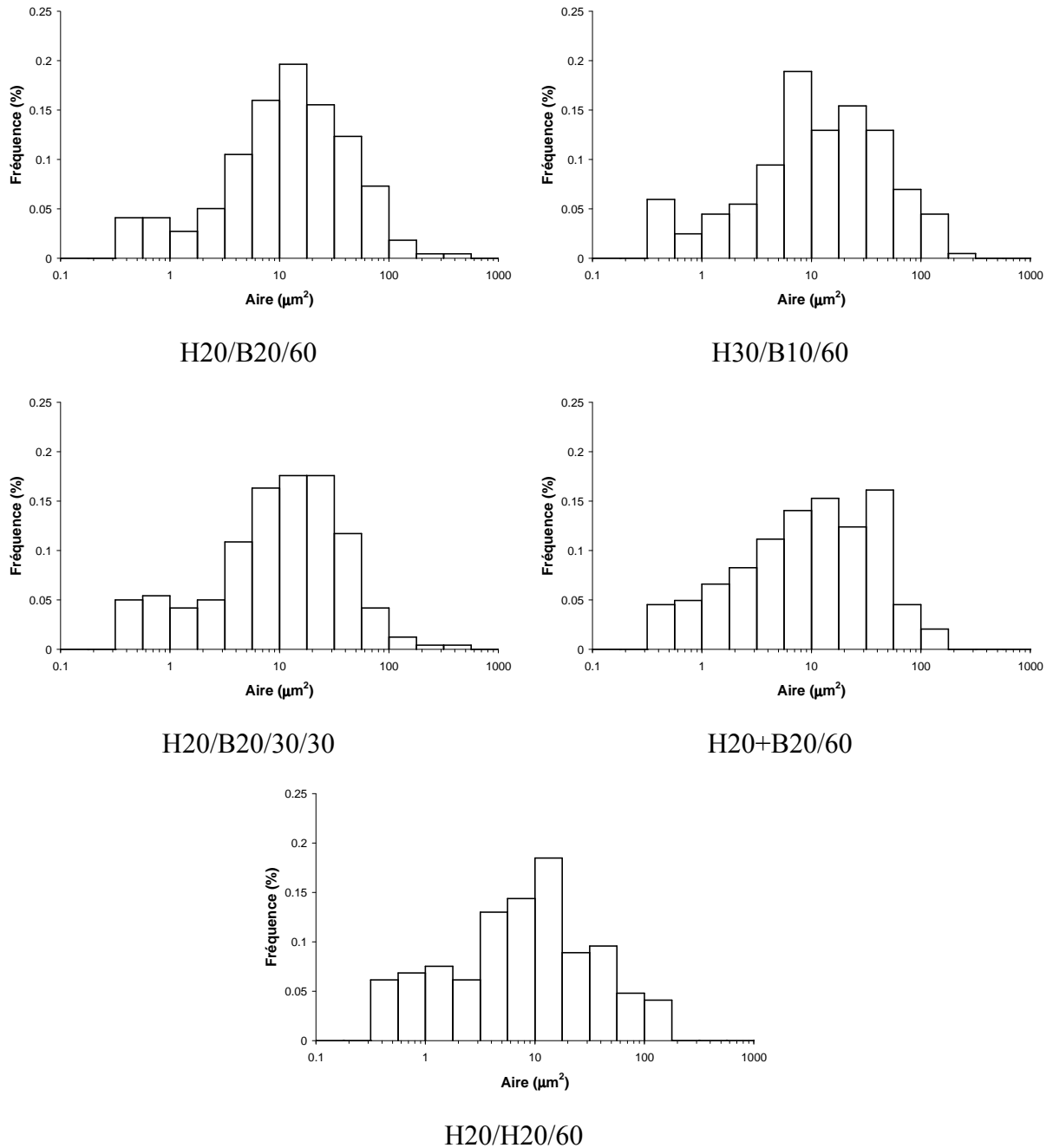


Figure 4.6 : Histogrammes réalisés à partir des mesures de taille obtenues avec ImageJ pour les composites à 60% en masse de charge.

Les composites qui présentent l'état de dispersion les plus mauvais sont H20/B20/60 et H20/B20/30/30. Les mélanges H20/B20/60, B40/60 et H30/B10/60 contiennent des quantités importantes d'agglomérats. Celui qui présente la meilleure dispersion est H40/60. Il n'y a pas beaucoup d'agglomérats et la quantité de particules de petite taille est élevée comme le confirme le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Résumé des tailles de particules mesurées avec ImageJ.

	% en nombre de particules $S < 5\mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $5 < S < 50\mu\text{m}^2$	% en nombre de particules $S > 50\mu\text{m}^2$
H40/60	63.6	35.6	0.8
B40/60	24	60.6	15.4
H20/B20/60	26.5	63.5	10
H30/B10/60	27.8	60.25	11.95
H20/B20/30/30	30.5	63.2	6.3
H20+B20/60	35.5	57.85	6.6
H20/H20/60	39.7	51.4	8.9

Les histogrammes obtenus en extrusion peuvent être comparés avec ceux obtenus pour les composites réalisés avec le mélangeur interne. L'état de dispersion est meilleur dans les composites réalisés en mélangeur interne car en extrusion le temps de résidence est court par rapport au mélangeur interne. Ce temps est encore raccourci quand une partie de la matrice est introduite par la trémie B.

La figure 4.7 montre le temps de résidence pour le profil utilisé dans l'extrudeuse bivia calculé avec un logiciel développé au laboratoire. Le contrefilet et l'élément de mélangeage augmentent le temps de résidence. Le temps de résidence prévu est d'environ 2 min.

Il convient de nuancer les résultats du tableau et les histogrammes car, par exemple, dans le cas du composite H20/B20/30/30, la quantité d'agglomérats de plus de $50\mu\text{m}^2$ est de 6.3% mais l'histogramme montre un agglomérat de $300\mu\text{m}^2$.

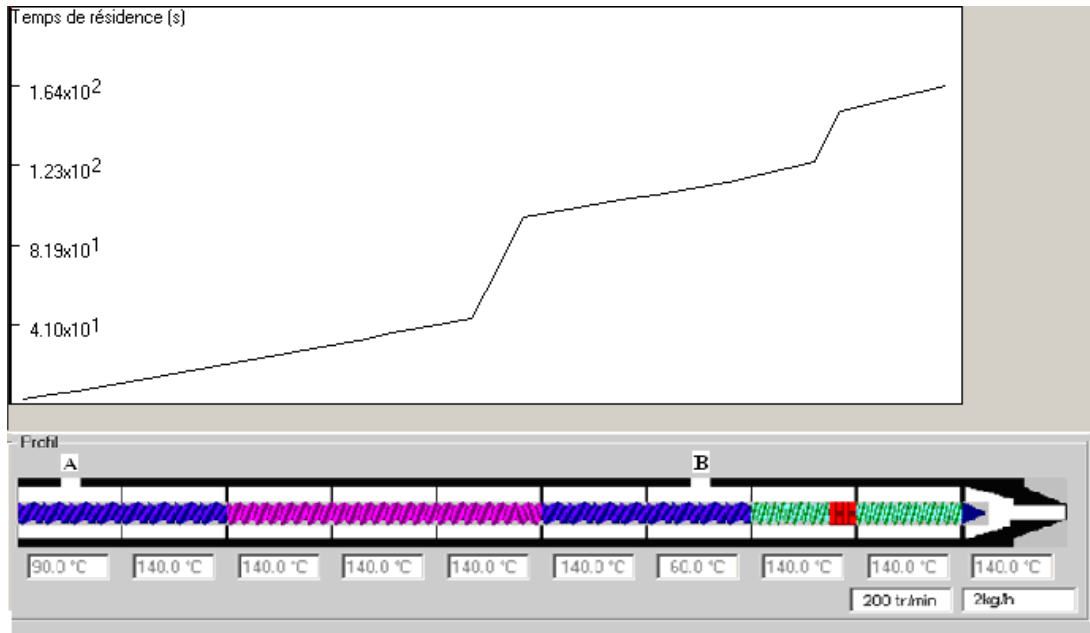


Figure 4.7 : Temps de résidence de la matière dans l'extrudeuse.

3.5 Rhéométrie dynamique à l'état fondu

Les figures 4.8 et 4.9 montrent la variation du module de conservation et de perte en fonction de la fréquence pour les mélanges contenant 10% en masse d'hydroxyde de magnésium.

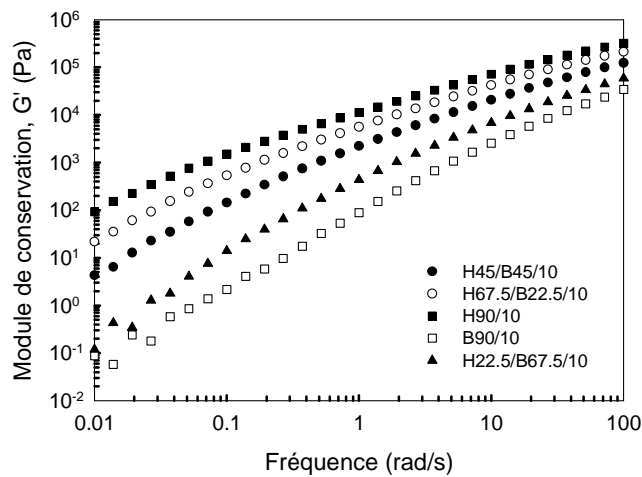


Figure 4.8: Module de conservation pour les composites à 10% en masse de $Mg(OH)_2$ réalisés par extrusion.

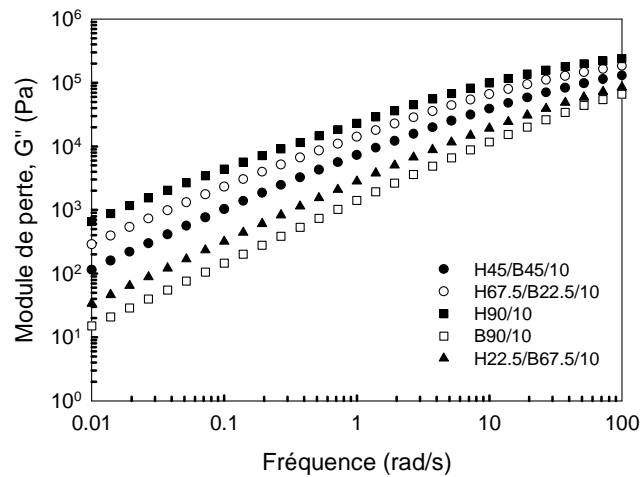


Figure 4.9 : Module de perte pour les composites à 10% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ réalisés par extrusion.

Les figures 4.10 et 4.11 montrent la variation du module de conservation et de pertes en fonction de la fréquence pour les mélanges contenant 60% en masse d'hydroxyde de magnésium.

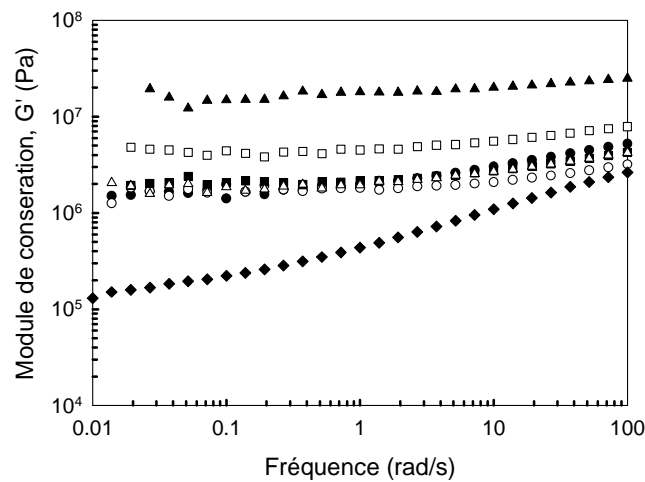


Figure 4.10 : Module de conservation pour les composites à 60% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ réalisés par extrusion. ● H40/60, ○ B40/60, ■ H20/B20/60, □ H30/B10/60, ▲ H20/B20/30/30, △ H20+B20/60, ◆ H20/H20/60.

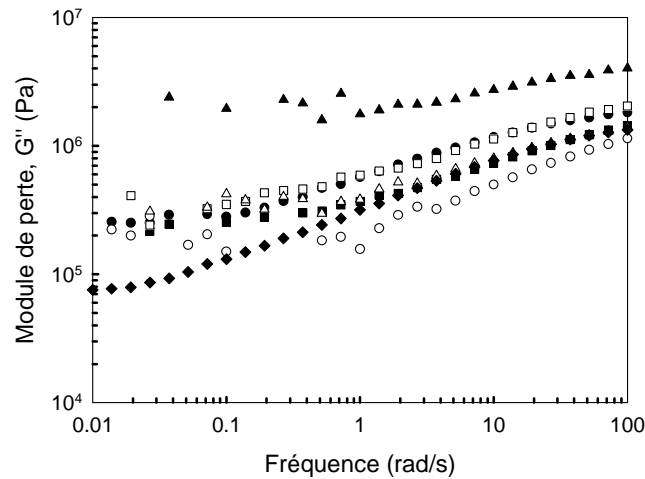


Figure 4.11 : Module de perte pour les composites à 60% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ réalisés par extrusion. ● H40/60, ○ B40/60, ■ H20/B20/60, □ H30/B10/60, ▲ H20/B20/30/30, △ H20+B20/60, ◆ H20/H20/60.

La comparaison est délicate car les différences de masse molaire des matrices induisent un décalage des courbes à même taux de charge. Les valeurs de G' et G'' de la matrice varient donc d'abord en fonction de la composition. Pour résoudre ce problème, il faut connaître le comportement rhéologique des mélanges des polymères. Pour ce faire, des mélanges des deux matrices ont été réalisés en utilisant les mêmes pourcentages que dans les composites mais sans charge. Les mélanges avec différentes compositions de PEOHV et PEOBV ont été réalisés en mélangeur interne, à 140°C , 28.5 tr/min pendant 10 min. Les figures 4.12 et 4.13 montrent les modules G' et G'' pour chaque formulation sans charge.

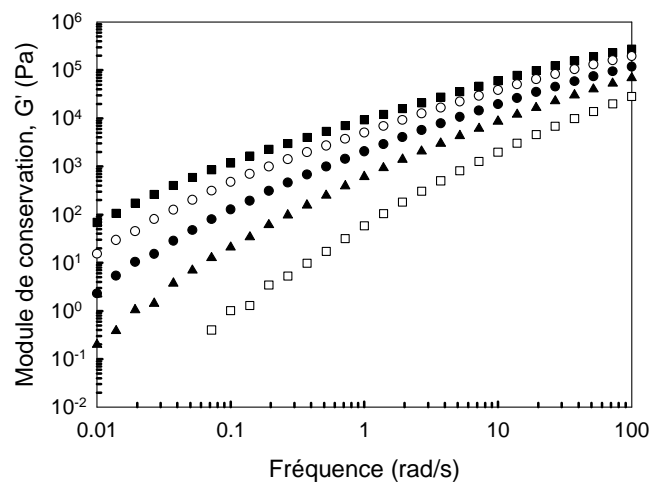


Figure 4.12: Module de conservation pour les mélanges des deux matrices. ■ H100/B0, □ H0/B100, ● H50/B50, ○ H75/B25, ▲ H25/B75

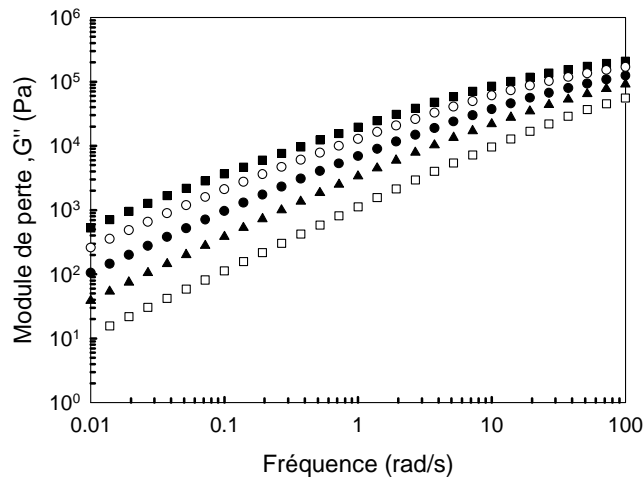


Figure 4.13 : Module de pertes pour les mélanges des deux matrices.
 ■ H100/B0, □ H0/B100, ● H50/B50, ○ H75/B25, ▲ H25/B75.

Ceci permet d'obtenir un facteur de translation horizontal tenant compte des différences de temps de relaxation. Les courbes des composites ont ensuite été décalées par rapport au mélange contenant uniquement PEOHV comme matrice (temps de relaxation le plus long). Les figures 4.14 à 4.17 montrent les courbes des modules en fonction de la fréquence pour les mélanges de matrices et les composites contenant 10% en masse de charge après décalage.

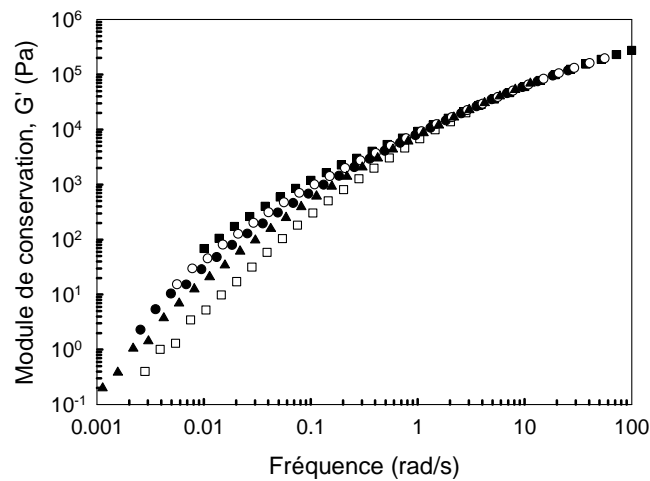


Figure 4.14: Module de conservation pour les mélanges des polymères sans $Mg(OH)_2$. Après décalage. ■ H100/B0, □ H0/B100, ● H50/B50, ○ H75/B25, ▲ H25/B75.

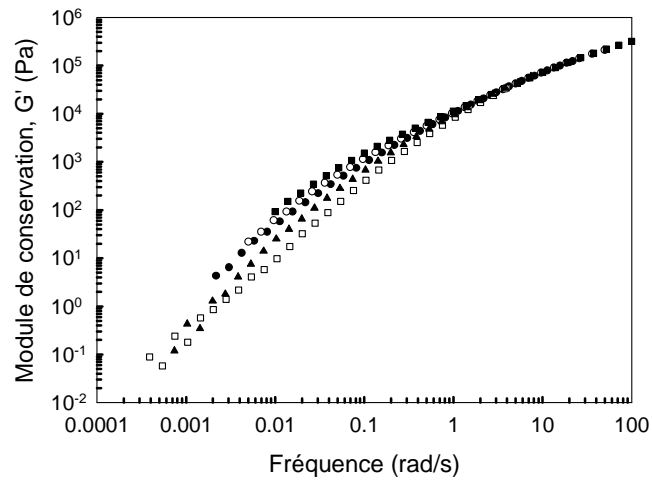


Figure 4.15 : Module de conservation pour les composites à 10% en masse de $Mg(OH)_2$ réalisés par extrusion. Après décalage.

● H45/B45/10, ○ H67.5/B22.5/10, ■ H90/10, □ B90/10, ▲ H22.5/B67.5/10.

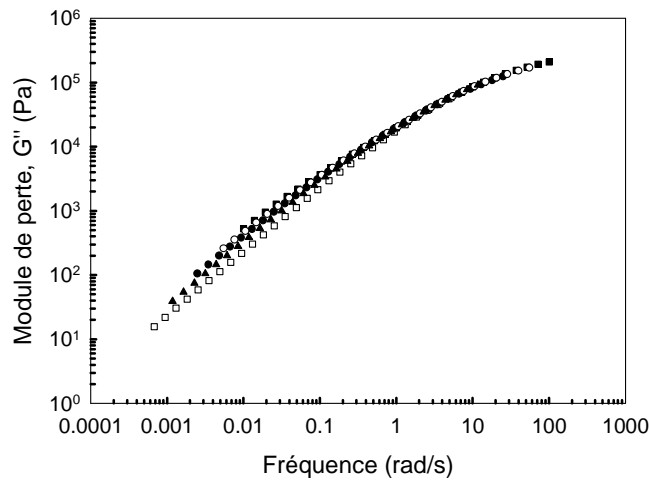


Figure 4.16: Module de pertes pour les mélanges des polymères sans $Mg(OH)_2$. Après décalage. ■ H100/B0, □ H0/B100, ● H50/B50, ○ H75/B25, ▲ H25/B75.

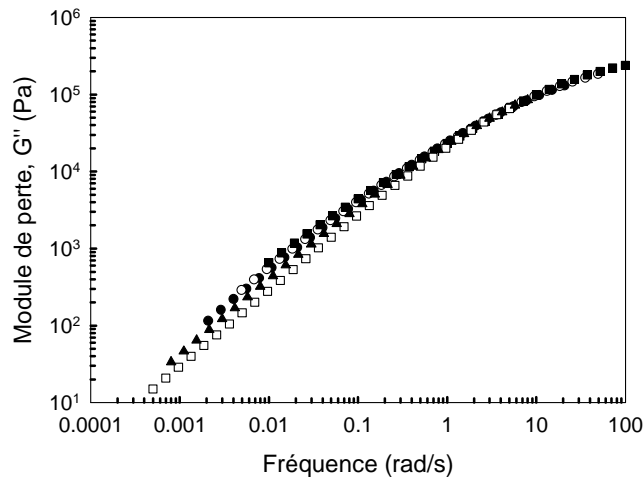


Figure 4.17: Module de perte pour les composites à 10% en masse de Mg(OH)₂ réalisés par extrusion. Après décalage. ● H45/B45/10, ○ H67.5/B22.5/10, ■ H90/10, □ B90/10, ▲ H22.5/B67.5/10.

A basse fréquence la non superposition des courbes est due à la polymolécularité.

En ce qui concerne les mesures en rhéométrie dynamique pour les composites à forte teneur en Mg(OH)₂, il faut aussi prendre en compte la différence de taux de charge pour supprimer l'influence des interactions hydrodynamiques (f(φ)). Ceci est réalisé sur les figures 4.18 et 4.19.

$$f(\phi) = \frac{G''(\phi, \omega)}{G''(0, \omega)} \tag{Eq. 4.1}$$

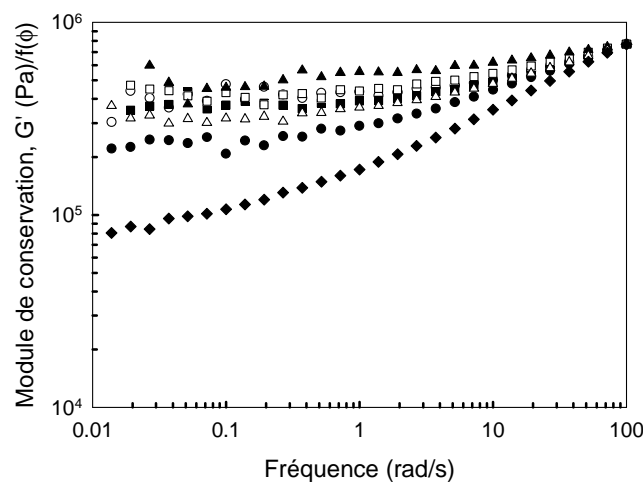


Figure 4.18 : Module de conservation pour les composites contenant environ 60% en masse Mg(OH)₂ avec facteur f(φ). ● H40/60, ○ B40/60, ■ H20/B20/60, □ H30/B10/60, ▲ H20/B20/30/30, △ H20+B20/60, ◆ H20/H20/60.

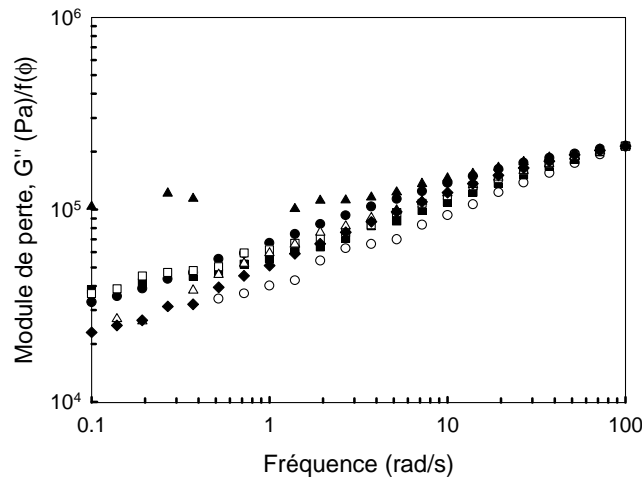


Figure 4.19 : Module de pertes pour les composites contenant environ 60% en masse $Mg(OH)_2$ avec facteur $f(\phi)$. ● H40/60, ○ B40/60, ■ H20/B20/60, □ H30/B10/60, ▲ H20/B20/30/30, △ H20+B20/60, ◆ H20/H20/60.

La courbe correspondant à H20/H20/60 possède des valeurs de module de conservation nettement inférieures aux autres courbes, comportement déjà rencontré lors de l'étude en mélangeur interne. La dégradation thermomécanique pour le composite avec 60% en masse de charge avec la matrice PEOHV à 100 tr/min avait été montrée par chromatographie d'exclusion stérique (tableau 4.4).

L'autre courbe qui attire l'attention est la courbe correspondant à H20/B20/30/30, qui présente un plateau sur G'' . La présence de ce plateau sur G'' est signe de la présence d'agglomérats.

Les balayages en déformation peuvent aussi être utilisés pour caractériser l'état de dispersion. Dans la figure 4.20 un maximum de G'' est observé dans le composite H20/B20/30/30, qui présente des agglomérats de grande taille (Figure 4.5) en accord avec les observations théoriques du chapitre 3. Les composites H30/B10/60 et H20/B20/60 présentent aussi un maximum plus prononcé. Le composite H20/H20/60 présente un domaine linéaire plus important que les autres composites car il est moins chargé.

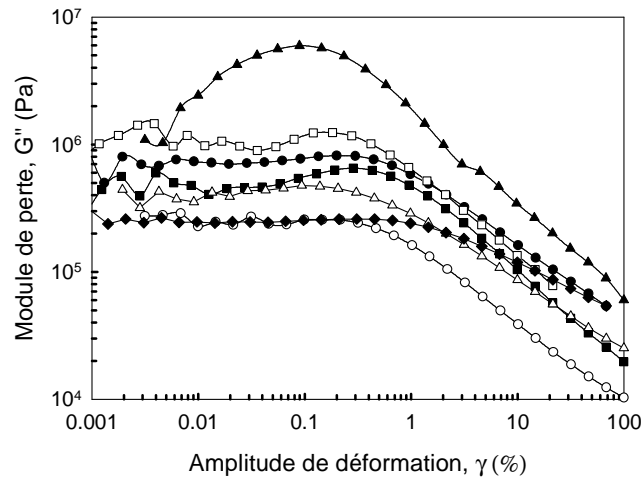


Figure 4.20 : Module de pertes pour les composites contenant environ 60% en masse $Mg(OH)_2$ lors des balayages d'amplitude de déformation à 1 rad/s. ● H40/60, ○ B40/60, ■ H20/B20/60, □ H30/B10/60, ▲ H20/B20/30/30, △ H20+B20/60, ◆ H20/H20/60

3.6 Test mécaniques – Traction

Le tableau 4.7 montre les résultats d'élongation et de contrainte à la rupture pour les différents composites. Le taux de charge réel mesuré par calcination est aussi indiqué.

Tableau 4.7 : Contrainte et élongation à la rupture pour les composites chargés à 60% en masse de $Mg(OH)_2$

Nom	Taux de charge (%)	Contrainte à la rupture vraie (MPa)	Elongation à la rupture (%)
H40/60	62	14 ± 3	105 ± 40
B40/60	58	7.7 ± 7	41 ± 15
H20/B20/60	62	12 ± 2	97 ± 45
H30/B10/60	64	9.9 ± 0.6	37 ± 7
H20/B20/30/30	76	11.6 ± 0.7	14 ± 2
H20+B20/60	59	7.8 ± 0.7	34 ± 20
H20/H20/60	52	88 ± 20	745 ± 90

Dans tous les cas les propriétés de traction des composites réalisés par extrusion sont inférieures à celles des composites réalisés par mélangeur interne car la dispersion est de

meilleure qualité dans le mélangeur interne (du fait du temps de résidence) et la dégradation de la matrice est moindre.

Le composite qui possède les meilleurs propriétés de traction est H20/H20/60 mais ceci est lié au taux de charge inférieur. A l'opposé, le composite qui possède les plus mauvaises propriétés est H20/B20/30/30 qui contient une quantité de charge supérieure. Mis à part ces deux cas, c'est le composite H40/60 qui a les meilleures propriétés de traction.

D'autre part, l'ajout d'une matrice moins visqueuse qui présente des propriétés de traction plus faibles affecte aussi les propriétés du matériau final.

4. Conclusions

Différents mélanges ont été réalisés par extrusion bivis et ont été caractérisés par la suite par des techniques de caractérisation décrites dans le chapitre 3. Le tableau 4.8 résume les principales appréciations retenues après la caractérisation de l'état de dispersion.

Tableau 4.8 : Conclusions sur les mélanges réalisés par extrusion bivis avec 60% de Mg(OH)₂.

Nom	% Mg	Histogrammes	Propriétés mécaniques	Difficulté de procédé
H40/60	62	1	OK	X
H20+B20/60	59	2		
H20/H20/60	52	3	Non valide	XX
H30/B10/60	64	4	OK	
B40/60	58	5		
H20/B20/30/30	76	6	Non valide	XX
H20/B20/60	62	7	OK	

Les mélanges H20/B20/30/30 et H20/H20/60 sont ceux qui ont donné les résultats les plus mauvais, la quantité de charges diffère de 60% dans les deux cas et il y a blocage de la machine pendant l'extrusion.

Les mélanges qui présentent les meilleures propriétés sont H40/60 et H30/B10/60, la quantité d'agglomérats est faible et les propriétés mécaniques sont bonnes. H40/60 est par contre difficile à extruder. Le mélange H20+B20/60 présente une bonne dispersion mais les

propriétés mécaniques ne sont pas bonnes. Le mélange H20/B20/60 ne présente pas une bonne dispersion car dans la première partie de l'extrudeuse le taux de charge est trop grand (75% en masse).

L'hypothèse d'une amélioration du procédé de fabrication par l'utilisation d'une matrice moins visqueuse à la sortie de l'extrudeuse a été vérifiée. En effet, des problèmes d'extrusion ont été signalés systématiquement pour les mélanges réalisés uniquement avec la matrice plus visqueuse. Lorsque la matrice la moins visqueuse est ajoutée à la formulation, le procédé d'extrusion peut être optimisé.

Références

- [AND 02] Anderson P. G. – Twin screw extrusion guidelines for compounding nanocomposites - *ANTEC Conference Proceedings*, 2002, 224
- [CHE 09] Chen X., Yu J., Guo S., Luo Z., He M. - Effects of magnesium hydroxide and its surface modification on crystallization and rheological behaviors of polypropylene - *Polymer Composites*, 2009, 30, 941-947
- [DEN 01] Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., Zhite J. L., Cho J. W., Paul D. R. - Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposite - *Polymer*, 2001, 42, 9513-9522
- [ESS 87] Ess J. W., Hornsby P. R. - Twin-screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics: dispersive mixing effects - *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1987, 8, 147-156
- [HAU 06] Haurie L., Fernández A. I., Velasco J. I., Chimenos J. M., Lopez Cuesta J. M., Espiell F. - Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix - *Polymer degradation and stabilization*, 2006, 91, 989-994
- [ISH 98] Ishibashi J., Kobayashi A., Yoshikawa T. - Experimental Study of Extruding Behavior against Material Property in the Filler Mixing by Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder (II) - *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1998, 17, 1146-1154
- [KAL 88] Kalyon D. M., “Mixing in continuous Processors”, *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, N. Cheremisinoff, Ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1988, 7, 887-926
- [LER 05] Lertwimolnun W., Vergnes B. - Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix - *Polymer*, 2005, 46, 3462-3471
- [LOZ 04] Lozano T., Lafleur P. G., Grmela M., Thibodeau C. - Effect of Filler Dispersion on Polypropylene Morphology – *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44, 880-890
- [MOD 05] Modesti M., Lorenzetti A., Bon D., Besco S. - Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites - *Polymer*, 2005, 46, 10237-10245

[VIL 08] Villmow T., Potschke P., Pegel S., Haussler L., Kretschmar B. - Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix - *Polymer*, 2008, 49, 3500-3509

Conclusions

Ce travail de thèse avait comme objectif scientifique d'identifier les mécanismes de dispersion de charges micrométriques de type hydroxyde de magnésium dans une matrice polyoléfine au niveau élémentaire (à très faibles taux de charge) ainsi qu'au niveau global (à forts taux de charge). Le but était également de trouver des techniques de caractérisation permettant de déterminer l'état de dispersion, techniques qui pourraient idéalement être appliquées à l'étude d'autres types de charges. L'importance technologique de cette thèse consiste aussi à apporter une solution à un problème de mise en œuvre d'un composite avec des propriétés de résistance au feu au niveau industriel. Enfin cette thèse avait aussi pour objectif de simplifier l'utilisation des hydroxydes métalliques comme retardateurs de flamme moins préjudiciables pour l'environnement. Deux types de polymère de même nature, de propriétés physico-chimiques identiques mais de viscosités très différentes ont été utilisés pour disperser un hydroxyde de magnésium d'origine naturelle.

Pour réaliser une étude complète de la dispersion d'hydroxyde de magnésium, le travail a été divisé en trois parties. Premièrement, les mécanismes qui entrent en jeu lors de la dispersion d'un agglomérat individuel de charge ont été étudiés dans la partie intitulée mécanisme élémentaire de dispersion. Le comportement de la charge en milieu dilué est ainsi caractérisé. La dispersion à forts taux de charge, nécessaire pour assurer une résistance au feu du matériau final élevée, a été analysée dans la deuxième partie visant à comprendre le mécanisme global de dispersion. Dans cette partie, les meilleures techniques de caractérisation de l'état de dispersion de fort taux de charges sont identifiées. L'influence des paramètres de mélangeage a été étudiée ainsi que leurs répercussions sur les propriétés finales du matériau. La dernière partie de l'étude visait à donner une réponse à la problématique industrielle concernant l'amélioration du procédé d'extrusion de composites à forte teneur en charge. Cette partie, réalisée en extrusion bivaissée a permis de déterminer la faisabilité de différentes formulations et de caractériser l'état de dispersion de la charge correspondante.

Cette thèse présente une caractérisation complète de la dispersion de cette charge à toutes les échelles, et fournit des pistes intéressantes pour la caractérisation de charges de type

sphériques ou sans facteur de forme. Les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude sont résumés par la suite.

L'étude du mécanisme de dispersion élémentaire d'hydroxyde de magnésium a été réalisée dans un rhéomètre contrarotatif en collaboration avec le CEMEF. Nous avons testé chacune des matrices afin d'analyser l'influence de la rhéologie de la matrice sur la dispersion et sur l'infiltration. L'infiltration n'a été observée que dans la matrice la plus visqueuse. La distribution bimodale de la taille des pores, micropores à la surface des agrégats et macropores entre les agrégats, serait à l'origine de ce comportement. Deux mécanismes de dispersion ont été identifiés : l'érosion et la rupture. Une étude de la cinétique d'érosion dans le cas de la matrice la moins visqueuse montre que les particules s'érodent plus rapidement au début puis l'érosion ralentit. Les agglomérats ont donc une structure formée par une couche externe qui s'érode plus facilement que le cœur de l'agglomérat plus cohésif. En ce qui concerne le mécanisme de rupture, la dépendance de la contrainte critique de rupture avec la taille a été observée, elle est supérieure dans les agglomérats les plus petits. L'effet de l'infiltration se traduit par une contrainte critique plus importante dans le cas de la matrice la plus visqueuse pour des agglomérats de même taille.

L'analyse du mécanisme global de dispersion a été réalisée sur des mélanges contenant de 10 à 60% en masse de $Mg(OH)_2$, obtenus en mélangeur interne. L'influence des paramètres de mélangeage (taux de charge, temps de mélangeage et vitesse de rotation des rotors) a été caractérisée par microscopie électronique à balayage couplée au détecteur de rayons X MEB-EDX, par des tests de traction et par une analyse de la dimension fractale.

Les cartographies MEB-EDX ont permis d'évaluer l'état de dispersion. La mesure de la taille des particules et les histogrammes des tailles permettent de conclure que la matrice la plus visqueuse disperse mieux les charges. Néanmoins, le pourcentage d'agglomérats augmente avec le taux de charge. Le temps de mélangeage ne semble pas affecter significativement la dispersion de la charge dans la matrice PEOBV mais améliore la dispersion dans PEOHV. L'augmentation de la vitesse de cisaillement améliore la dispersion des charges dans les deux matrices. Un minimum de 28.5 tr/min est requis pour éviter d'avoir de gros agglomérats, en cohérence avec l'existence d'une contrainte critique. L'analyse multifractale a été utilisée comme technique complémentaire de caractérisation de l'état de dispersion. Pour des temps courts de mélangeage, une mauvaise dispersion a été identifiée ; les pentes de la dimension fractale D_Q sont élevées. Pour des faibles vitesses de cisaillement, la mauvaise dispersion est mise en évidence par les courbes du spectre de dimension fractale. Des systèmes modèles

virtuels ont été utilisés pour expliquer la relation entre la diminution du maximum de $f(\alpha)$ et la présence d'agglomérats.

L'ajout de forts taux de charge détériore fortement l'allongement à la rupture des composites. Les composites réalisés avec la matrice la moins visqueuse présentent un allongement à la rupture inférieur à ceux réalisés avec la matrice la plus visqueuse quelque soit le taux de charge. Le temps de mélangeage améliore l'allongement à la rupture des composites réalisés avec la matrice la plus visqueuse. Cependant, à des vitesses de rotation des rotors élevées, la dégradation de la matrice nuit aux effets de la dispersion et donc aux propriétés mécaniques. L'effet nucléant de la charge a été mis en évidence par des mesures en calorimétrie différentielle à balayage. La température de cristallisation augmente avec l'ajout de charge mais ne varie pas avec l'état de dispersion.

Des taux de charge de 60% sont nécessaires pour obtenir une amélioration significative de la résistance au feu. Une meilleure dispersion améliore la résistance au feu du matériau avec diminution de l'énergie dégagée lors de la combustion.

Si l'état de dispersion peut être amélioré avec le temps de mélangeage et la vitesse de cisaillement, la viscosité de la matrice est le facteur le plus favorable à la dispersion.

Un chapitre particulier a été consacré à l'utilisation de la rhéométrie dynamique à l'état fondu pour l'analyse de l'état de dispersion. Il a été montré que cette méthode de caractérisation est une technique rapide pour détecter la présence d'agglomérats dans les polymères. La formation d'un plateau sur le module de conservation pour les deux matrices a été identifiée à fort taux de charge lors des balayages en fréquence. Pour la matrice la moins visqueuse, il y a aussi formation d'un plateau sur le module de perte, plateau lié à la présence d'agglomérats. Un modèle rhéologique dérivé du modèle de Leonov explique ce phénomène et relie le comportement rhéologique à l'état de dispersion. Ce modèle montre que des phénomènes d'agglomération et de désagglomération des agglomérats sont responsables du comportement rhéologique observé dans le cas de PEOBV. D'autres mouvements internes des particules dans l'agglomérat participent à ces phénomènes dissipatifs à basse fréquence des particules. Lorsque la dispersion est mauvaise, les balayages en déformation à basse fréquence montrent la formation d'un maximum qui serait liée à la dissipation d'énergie causée par la rupture des agglomérats. Ce phénomène est aussi prédit par le modèle proposé.

Un temps de relaxation long a été identifié pour les mélanges peu chargés contenant des agglomérats (PEOBV-10% en masse de charge à temps courts), il correspond à la relaxation

de forme des agglomérats. Les résultats rhéologiques confirment que le temps de mélangeage dans la matrice PEOHV n'influence pas significativement la dispersion pour les composites à forte teneur en charge. Des plateaux sur le module G'' apparaissent, indiquant la présence d'agglomérats, pour les composites réalisés avec PEOBV. Ces mesures confirment que la matrice la plus visqueuse disperse mieux.

La vitesse de cisaillement dans le mélangeur interne n'influence pas significativement la dispersion pour les composites peu chargés.

Concernant le procédé d'extrusion de composites à 60% en masse de $Mg(OH)_2$, différentes formulations et ordres d'introduction ont été réalisés et les composites obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique MEB-EDX et par rhéométrie dynamique. Les propriétés mécaniques ont également été étudiées. L'hypothèse d'une amélioration du procédé de fabrication par l'utilisation d'une matrice moins visqueuse à la sortie de l'extrudeuse a été vérifiée. Les mélanges qui présentent les meilleures propriétés sont H40/60 (60% en masse de $Mg(OH)_2$ avec 40% PEOHV introduits ensemble) et H30/B10/60 (60% en masse de $Mg(OH)_2$ avec 30% PEOHV introduits ensemble et 10% de PEOBV introduite par la deuxième trémie). La quantité d'agglomérats est faible et les propriétés mécaniques sont bonnes. Cependant, H40/60 est difficile à extruder. En effet, des problèmes d'extrusion ont été observés lorsque nous utilisons uniquement la matrice la plus visqueuse avec des forts taux de charge. Dès que la matrice la moins visqueuse est ajoutée à la formulation, le procédé d'extrusion est facilité.

A l'issue de cette thèse, certains points pourraient être approfondis. L'analyse multifractale de la dispersion est une technique de caractérisation potentiellement utile. Cependant, une étude plus approfondie pourrait être faite avec des mélanges modèles présentant une différence plus grossière au niveau de l'état de dispersion. L'application de cette technique pour d'autres charges pourrait être également intéressante.

Il serait également intéressant d'approfondir la partie concernant l'amélioration du procédé de compoundage par extrusion bivis. D'autres possibilités pour améliorer la mise en œuvre pourraient être étudiées. Le profil de vis pourrait par exemple être modifié avec l'introduction de plus d'éléments de mélangeage dans le cas où la matrice la moins visqueuse est utilisée. D'autres formulations pourraient être testées avec introduction systématique de charge et matrice par la première trémie de l'extrudeuse afin d'obtenir un temps de séjour maximal. Une matrice de viscosité intermédiaire pourrait être testée pour garder les mêmes propriétés physico chimiques. Un passage en extrusion mono-vis ou bivis des granulés obtenus par le premier passage en bivis pourrait être envisagé pour diminuer la quantité de bulles d'air et

pour améliorer l'état de dispersion. Son impact sur ce dernier pourrait d'ailleurs être défavorable.

L'utilisation d'hydroxyde de magnésium précipité, qui possède une taille inférieure à la charge naturelle et qui a une géométrie particulière de type hexagonal serait intéressante. L'influence du facteur de forme et de la taille des particules pourrait ainsi être déterminée, les interactions physico-chimiques restant les mêmes. L'utilisation d'agents de couplage ou d'agents ignifugeants pourrait permettre de diminuer la quantité de charge nécessaire pour avoir des propriétés de résistance au feu optimisées, l'effet sur l'état de dispersion pourrait être analysé.