



HAL
open science

Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité : influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre

Floriane Morel

► **To cite this version:**

Floriane Morel. Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité : influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10286 . tel-00733711

HAL Id: tel-00733711

<https://theses.hal.science/tel-00733711>

Submitted on 19 Sep 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

Devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Pour l'obtention

Du DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité « MATERIAUX POLYMERES ET COMPOSITES »

(Arrêté du 7 août 2006)

Présentée

Par

Floriane Morel

**COMPREHENSION DES PHENOMENES INTERFACIAUX DANS LES
COMPOSITES A BASE DE CHARGES CARBONATE DE CALCIUM
PRECIPITE. INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE ET DU
PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE**

JURY:

Mme.	Dr. S. HOPPE – Université de Nancy	Rapporteur
	Dr. O. PERSYN – SOLVAY	Examineur
	Dr. V. BOUNOR-LEGARE – Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
	Pr. E. ESPUCHE – Université Lyon 1	Directeur de thèse
Mr.	Pr. J. FELLER-Université de Bretagne Sud	Rapporteur
	Pr. Ph. CASSAGNAU - Université Lyon 1	Examineur
	Pr. A.DUFRESNE – Université de Grenoble	Examineur
	Dr. M. LACROIX – SOLVAY	Examineur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

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

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur G. CLERC

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier la société Solvay et ses représentant Dr Olivia Persyn et Dr Marc Lacroix pour avoir financé ce projet de thèse, qui a été réalisé à l'université Claude Bernard Lyon 1 au sein du laboratoire de matériaux polymère et biomatériaux (IMP@Lyon, UMR 5223). Je remercie également Dr Gérard Seytre et Pr Philippe Cassagnau, les directeurs successif de ce laboratoire pendant ma thèse, pour m'avoir accueillis dans leur établissements et fournit de bonnes conditions de travail

Je tiens également à remercier Pr Jean-François Feller (Université de Bretagne Sud, Lorient), Dr Sandrine Hope (ENSIC Nancy) et Pr Alain Dufresne (Université de Grenoble) pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Je remercie également Pr Philippe Cassagnau (Université Claude Bernard- Lyon 1) pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Eliane et Véro pour avoir supervisé mon travail au cours de ces trois années de doctorat. Leur qualités scientifiques et humaines ont fait de ces trois année de thèse une expérience très riche tant au niveau professionnel que personnel.

Je tiens également à remercier tout le personnel technique du LMPB (Sylvie, Jean Mi, Flavien, Thierry, Agnès, Olivier, Pierre) pour leur disponibilité et leurs réactivités qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions.

Je n'oublie évidemment pas tous mes petits camarades de « galère » qui m'auront accompagné tout au long de cette aventure (vous nommé tous serait trop long !). Une pensée spéciale pour Florence, mimi et Nicolas bien sur !!

Sommaire général

<u>Introduction générale</u>	6
<u>Chapitre A</u> : Bibliographie	9
<u>Chapitre B</u> : Matériaux et méthodes	66
<u>Chapitre C</u> : Nanocomposites à base de polylactide	136
<u>Chapitre D</u> : Nanocomposites à base de polyfluorure de vinylidène	223
<u>Conclusion général</u>	287

Liste des abréviations

CCP : carbonate de calcium précipité

DMAc: N,N diméthylformaldéhyde

DMF: diméthylformamide

PCL : poly- ϵ -caprolactone

PLA : polylactide

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

PVDF : polyfluorure de vinylidène

ATG : analyse thermogravimétrique

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential scanning calorimetry

FTIR : Fourier Transformed Infra red

MEB : Microscopie électronique à balayage

TEM : Transmission electron microscopy

SAXS : Small angle X-ray scattering

SEC : Steric exclusion chromatography

XPS : X-ray photoelectron spectroscopy

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

ΔH_f : Enthalpie de fusion

Introduction générale

Ces dernières années, un fort engouement est apparu quant au développement de matériaux polymères à renforts nanométriques, appelés nanocomposites. Cette classe de matériaux peut être décrites comme une dispersion ultrafine de charges, présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, dans un milieu polymère. C'est le passage du « micro » au « nano » qui confère à ces matériaux des propriétés fonctionnelles très supérieures et éventuellement inattendues par rapport à celles des composites conventionnels. En particulier pour les propriétés de transport des petites molécules, la présence de nanocharges imperméables et la multiplication des interfaces charges/polymère, peuvent conduire, par un effet de tortuosité associé au contrôle de la vitesse de diffusion aux interfaces, à une amélioration des propriétés barrière.

Différents types de particules, de nature et de facteur de forme variés, peuvent ainsi être incorporés aux matrices polymères. Ce sont généralement des particules inorganiques, comme des charges minérales. Parmi les charges inorganiques utilisées, le carbonate de calcium de taille nanométrique est déjà largement employé pour ajuster les propriétés rhéologiques ou d'écoulement de formulations. Néanmoins encore peu d'études ont été réalisées sur les propriétés physiques de composites à base de CCP.

L'objectif de cette thèse est de développer des composites à base de charges carbonate de calcium précipité sphériques et d'étudier leurs propriétés physiques, notamment leurs propriétés barrière aux gaz. Le facteur de forme de la particule élémentaire étant faible ($FF=1$), il est alors particulièrement important d'appréhender et de maîtriser les phénomènes interfaciaux dans les composites à base de CCP et d'établir les relations structures-morphologies-propriétés.

Deux types de matrices de nature chimique différente ont été choisies : un polymère biosourcé (le polylactide, PLA) et un polymère fluoré (le polyfluorure de vinylidène, PVDF), et deux voies d'élaboration ont été étudiées : la voie fondu et la voie solvant. Par ailleurs, les carbonates de calcium précipité ont été pré-sélectionnés selon leurs traitements de surface. Certaines charges modifiées par notre partenaire SOLVAY ou traitées spécifiquement par des alcoxy-silanes au laboratoire ont ainsi été analysées. L'influence des traitements de surface des

CCP en termes d'hydrophilie et de capacité d'interaction avec la matrice a été évaluée sur les états de dispersion des charges dans le polymère, sur les structures cristallines de la matrice, ainsi que sur les propriétés thermiques et de transport aux gaz des composites.

L'ensemble de ces travaux est présenté sous forme de quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce mémoire consistera en une étude bibliographique portant sur deux grands axes. Tout d'abord, il permettra de décrire les charges carbonate de calcium précipité et l'importance d'effectuer des traitements de surface de ces charges afin d'améliorer l'affinité de ces composés avec les polymères. Les différentes stratégies visant à l'obtention d'une dispersion fine et homogène des particules dans la matrice polymère seront également abordées. L'accent sera également mis sur l'apport du carbonate de calcium sur les propriétés fonctionnelles des nanocomposites, et notamment sur les propriétés barrière. Le deuxième axe abordé dans ce chapitre rappellera les théories du transport et une description de l'influence des nanocharges sur le transport de gaz.

Dans le second chapitre, les matériaux utilisés pour l'élaboration des nanocomposites ainsi que les différents modes d'élaboration de ces nanocomposites seront présentés. La méthodologie utilisée pour caractériser ces systèmes sera également décrite. Une partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude détaillée des carbonate de calcium précipité en fonction de la nature du traitement de surface de ces charges. Cette étude préalable a pour objectif d'appréhender les interactions potentielles entre les différents constituants des nanocomposites et permettra d'aboutir au choix des carbonate de calcium qui seront utilisés dans les systèmes à base de polylactide ou de polyfluorure de vinylidène.

L'étude approfondie des systèmes nanocomposites à base de polylactide fera l'objet du troisième chapitre. Ces nanocomposites offriront l'opportunité de mener une étude détaillée de la dispersion des charges, de la microstructure cristalline et de l'impact de ces paramètres sur les propriétés de transport aux gaz des nanocomposites. La spécificité du polylactide et en particulier ses propriétés cristallines seront tout d'abord étudiées dans les conditions de mise en œuvre retenues pour ce travail. L'impact de ces modifications cristallines en présence ou non de carbonate de calcium sur les propriétés thermiques et de transport des composites, sera détaillé. De plus, deux approches seront abordées pour améliorer la dispersion du carbonate de calcium dans le polylactide : le traitement de surface

de la charge ou l'ajout d'un polymère compatible au polylactide, en l'occurrence la poly- ϵ -caprolactone (PCL).

Une démarche similaire sera abordée dans le quatrième chapitre qui concernera l'étude des nanocomposites à base de polyfluorure de vinylidène. Ce polymère étant hydrophobe et apolaire, il sera peu susceptible de générer des interactions fortes avec les carbonates de calcium. Le challenge de cette étude sera donc la gestion des interfaces charges/polymère par l'utilisation de CCP ayant des traitements de surface spécifiques ou par l'ajout d'agent compatibilisant.

Cette étude s'est déroulée au sein du laboratoire IMP-LMPB (Ingénierie des Matériaux Polymères – Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux) UMR 5223 dans le cadre d'un projet en collaboration avec la société SOLVAY – SBU Advanced Functional Mineral.

Chapitre A

Bibliographie

Ce premier chapitre consacré à la bibliographie vise à poser les premiers jalons de ce travail de thèse en identifiant les paramètres importants pour l'élaboration de nanocomposites à base de charges carbonate de calcium et pour l'optimisation de leurs propriétés barrière. L'objectif de ce chapitre est également de définir les différents verrous à lever pour maîtriser la morphologie des nanocomposites, en considérant, en particulier, les interactions développées aux interfaces charge /matrice. Ce chapitre s'axera en deux parties principales.

Dans une première partie, nous proposerons une description générale du carbonate de calcium, l'accent étant mis sur la nécessité d'effectuer des traitements de surface de cette charge minérale hydrophile afin de permettre son incorporation aux matrices polymères, généralement faiblement polaires. Différents types de traitement de surface seront décrits. Les différentes stratégies d'élaboration des nanocomposites à base de carbonate de calcium reportées dans la littérature, ainsi que leurs problématiques seront ensuite décrites. L'impact du carbonate de calcium sur les propriétés finales des nanocomposites, principalement propriétés mécaniques et thermiques, sera enfin illustré à partir de l'étude de différents systèmes.

Le but ultime de ce travail de thèse étant de rechercher une amélioration des propriétés barrière de matériaux polymères par l'approche composite, la seconde partie de ce chapitre décrira en premier lieu les bases des mécanismes de transport de gaz dans les films polymères denses. Les coefficients de perméabilité, de solubilité et de diffusion permettant de quantifier ces propriétés, seront également définis.

La description des mécanismes de transport de gaz dans les matériaux biphasés sera ensuite développée. La notion de tortuosité dans les matériaux constitués d'une phase perméable et d'une phase dispersée imperméable sera définie et les modèles permettant de calculer ce paramètre ainsi que leurs limites seront présentés. Les résultats des mesures des propriétés de transport relatifs aux composites à charges CCP reportés dans la littérature, seront présentés et explicités en regard des modèles théoriques.

Notons dès à présent que l'étude bibliographique spécifique aux systèmes nanocomposites à base de polylactide et de polyfluorure de vinylidène sera détaillée au début des chapitres expérimentaux relatifs à chacun de ces systèmes.

<u>A.1 - Les matériaux composites à base de carbonate de calcium.....</u>	<u>12</u>
A.1.1 – Le carbonate de calcium.....	13
A.1.1.1 – Structure et propriétés des carbonates de calcium	13
A.1.1.2 – Traitements de surface du carbonate de calcium	17
i - Traitements de surface non réactifs	17
ii - Traitements de surface réactifs	20
A.1.2 – Nanocomposites polymère/carbonate de calcium.....	25
A.1.2.1 - Principes d'élaboration des nanocomposites	25
i - Élaboration en voie fondu.....	26
ii - Élaboration en solution.....	28
iii - Polymérisation <i>in situ</i>	30
A.1.2.2 - Effet des charges sur les propriétés du matériau.....	32
i - Effets sur les propriétés mécaniques.....	33
ii - Effets sur la tenue thermique : température de dégradation	35
iii - Effets sur la morphologie de la matrice polymère.....	37
A.1.3 - Conclusion sur les nanocomposites à base de carbonate de calcium	39
<u>A.2 - Bases du transport de gaz dans les polymères denses.....</u>	<u>41</u>
A.2.1 - Paramètres décrivant le transport des gaz dans les membranes denses.....	41
A.2.1.1 - Coefficient de diffusion (<i>D</i>).....	42
A.2.1.2 - Coefficient de Perméabilité (<i>Pe</i>).....	43
A.2.1.3 - Coefficient de solubilité (<i>S</i>).....	44
A.2.2 - Relation Solubilité- Diffusion- Perméabilité.....	47
A.2.3 - Paramètres influençant le transport des gaz	48
A.2.4 - Propriétés de transport des matériaux biphasés.....	49
A.2.4.1 - Modèles définis pour des composites à charges sphériques	50
A.2.4.2 - Notion de tortuosité appliquée aux polymères semi-cristallins	55
A.2.4.3 - Propriétés barrières aux gaz des composites à base de carbonate de calcium	57
A.2.4.4 – Conclusion sur les propriétés de transport dans les matériaux biphasés	58
<u>A.3 - Conclusion et problématique.....</u>	<u>59</u>

A.1 - Les matériaux composites à base de carbonate de calcium

Un matériau composite est un assemblage de deux matériaux non miscibles. On cherche généralement par cette association une complémentarité voire une synergie de propriétés, conduisant à un matériau aux performances globales améliorées. Plusieurs facteurs comme la nature des constituants, leur fraction volumique, leur arrangement spatial et la qualité de l'adhésion entre les constituants vont influencer les propriétés macroscopiques du matériau composite. Dans ce travail, nous nous intéresserons aux composites constitués d'une matrice polymère et d'une phase dispersée inorganique, et plus particulièrement aux approches nanocomposites.

Un nanocomposite peut se définir comme un matériau constitué d'une phase continue dans laquelle sont dispersées des charges inorganiques présentant au moins une dimension de taille nanométrique. Ces dernières années, les travaux de recherche réalisés sur les nanocomposites ont connu un essor important. On attend en effet, de par la dimension nanométrique des charges, des propriétés du nanocomposite largement améliorées en comparaison de celles d'un composite classique. Deux paramètres peuvent expliquer l'amélioration des propriétés lors du passage à la taille nanométrique : les valeurs importantes du rapport surface/volume des charges induisant un accroissement considérable des possibilités d'interactions entre la charge et le polymère. L'autre facteur prépondérant est la réduction des distances interparticulaires jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice polymère [1, 2]. Cependant la compétition entre les interactions charges-charges et polymère-charges est un facteur limitant pour réunir les deux paramètres cités ci-dessus. En effet, il a été montré que pour obtenir des propriétés intéressantes, il faut diminuer les interactions charge-charge afin de limiter l'agglomération de ces charges et optimiser les interactions entre la surface des charges et la matrice polymère, pour aboutir à la création d'interfaces fortes. Ainsi, des traitements de surface, modifiant l'énergie de surface des charges et adaptant leur capacité d'interaction vis-à-vis de la matrice polymère choisie sont souvent développés. Par ailleurs, le mode d'élaboration des nanocomposites est également important à prendre en compte puisque les effets de cisaillement en milieu fondu ou le choix astucieux d'un solvant pour la voie cast peuvent aussi contribuer à améliorer la dispersion des charges.

Ainsi, après une présentation générale des charges carbonate de calcium, nous détaillerons dans ce chapitre bibliographique, les différentes voies de traitement de surface qui ont été appliquées à ce type de charges. Nous montrerons ensuite l'impact de ces traitements et du mode de mise en œuvre des composites sur les propriétés finales des matériaux avant de présenter les bases des mécanismes de transport de petites molécules dans les polymères et dans les matrices organiques contenant des phases dispersées nodulaires imperméables.

A.1.1 – Le carbonate de calcium

A.1.1.1 – Structure et propriétés des carbonates de calcium

Le carbonate de calcium naturel (CCN), de formule chimique CaCO_3 , est l'un des minéraux les plus répandus sur Terre. A l'état naturel, il possède deux structures cristallines différentes : la calcite et l'aragonite dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 1.

	Calcite	Aragonite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique
Densité	2,71	2,93
Dureté Mohs	3,0	3,5
Forme	Stable	Transformée en calcite par chauffage

Tableau 1 : principales caractéristiques de la calcite et de l'aragonite

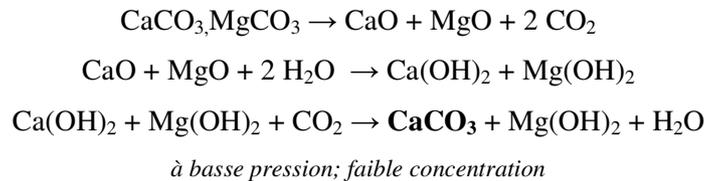
La calcite est la forme prépondérante présente dans la nature. Elle est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires : 99% de la craie, 80 à 90% du calcaire et du marbre.

Le carbonate de calcium naturel est issu soit des calcaires, anciens dépôts sédimentaires marins d'origine chimique, soit de craies, anciens dépôts d'origine biologique, ou encore de marbres, calcaires d'origines métamorphiques.

Le carbonate de calcium naturel est généralement utilisé comme charge dans des composites à matrices polymères telles que le polychlorure de vinyle, les polyuréthanes ou les polyoléfines. Le CCN ayant un coût de production faible, il est souvent utilisé à des taux de charges élevés (jusqu'à 70 – 80% en masse) au sein des formulations afin d'en réduire les coûts. Il présente aussi des impuretés chimiques et une distribution granulométrique plus importante que le carbonate de calcium de synthèse, dit « précipité ».

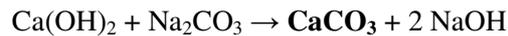
Le carbonate de calcium précipité (CCP) est synthétisé à l'échelle industrielle et de nombreux procédés de synthèse permettent la formation de cette charge. L'intérêt de synthétiser ces carbonates de calcium est d'obtenir des composés de très haute pureté chimique mais également, de pouvoir faire varier le faciès et la taille des particules synthétisées. Les procédés de synthèses industriels les plus connus, listés ci-dessous, vont être brièvement décrits ci-après: *sélection, coprécipitation* ou *double décomposition, émulsion* et *recomposition* [3].

Procédé par sélection (procédé Pattinson): l'intérêt de ce procédé est de transformer un composant résiduel de la fabrication de produits magnésiens (CaCO_3 , MgCO_3) en carbonate de calcium commercialisable. La synthèse chimique du carbonate de calcium par ce procédé est décrite ci-dessous :



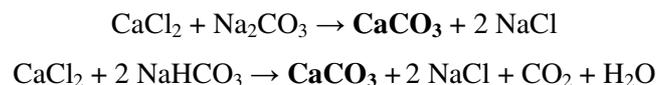
Équation 1 : synthèse de CCP par procédé Pattinson

Procédé par coprécipitation : cette technique permet de fabriquer dans le même temps des CCP et de la soude caustique. Ce procédé est intéressant en industrie papetière, grande consommatrice de ces deux produits.



Équation 2 : synthèse de CCP par coprécipitation

Procédé par double décomposition : cette technique met en œuvre les effluents résiduels de l'industrie du carbonate de sodium. Elle permet d'obtenir des composés de très grande pureté, utilisés dans le domaine des composants électroniques. Typiquement par ce procédé, la taille des cristaux obtenus est de l'ordre du micromètre, de $5\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$, et les différents polymorphes du carbonate de calcium, variété anhydre ou hydratée peuvent être également synthétisés. Cependant les caractéristiques morphologiques des CCP produits sont difficilement contrôlables.

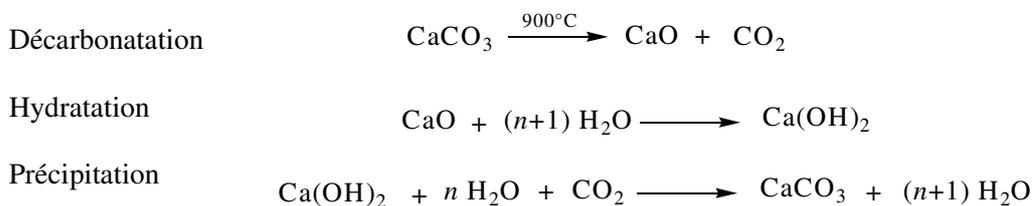


Équation 3 : synthèse de CCP par procédé par double décomposition

Procédé par émulsion : ce procédé, breveté par l'industrie de la pétrochimie, permet d'obtenir du carbonate de calcium de type calcite ou vaterite (autre polymorphe du carbonate de calcium), amorphe ou non, avec des tailles de particules s'échelonnant de 6 à 200 nm [4-6]. Les systèmes sont constitués d'une phase aqueuse dispersée (gouttelettes d'eau), en présence d'un tensioactif, dans une phase organique huileuse continue. De l'hydroxyde de calcium est préalablement dissous dans la phase aqueuse, puis du gaz carbonique est introduit pour induire la précipitation et transformer l'hydroxyde de calcium en carbonate de calcium. La réaction a lieu au sein des gouttelettes d'eau, d'une taille de quelques nanomètres.

Procédé par recombinaison ou reconstitution : Ce procédé sera décrit plus en détails car il s'agit de la technique de synthèse la plus répandue industriellement. C'est en particulier le procédé utilisé pour préparer les charges que nous avons utilisées dans ce travail de thèse. Il permet de synthétiser des carbonates de calcium d'une pureté chimique de 99%.

Les CCP sont obtenus à partir du carbonate de calcium naturel. Les trois étapes qui caractérisent ce procédé de synthèse sont décrites ci-dessous :



Équation 4 : synthèse de CCP par procédé de recombinaison

Lors de la troisième étape de synthèse, la variété polymorphique, le faciès des particules et leurs tailles peuvent être modifiés en faisant varier les conditions de carbonatation. Ainsi, le contrôle des pressions, débits, concentrations de gaz et d'hydroxyde de calcium est déterminant. Des modificateurs de cristallisation du carbonate de calcium peuvent également être utilisés pour favoriser la synthèse de certaines structures ou de particules avec de grandes surfaces spécifiques et contrôler leur état d'agglomération. Ces modificateurs de cristallisation sont par exemple des additifs de type magnésiens, des additifs organiques de type acide ou encore des polymères anioniques [7, 8].

Par ce procédé, il est donc possible de synthétiser industriellement des carbonates de calcium de type calcite ou aragonite avec différents faciès et mailles cristallines. En exemple, différentes structures de CCP sont présentées ci-dessous (Figure 1):

- CCP calcite rhomboédrique avec un faciès pseudo cubique et une taille d'environ 50nm de diamètre
- CCP calcite scalénoédrique d'environ 250nm de section
- CCP aragonite orthorhombique sous forme d'aiguilles de 250nm de section

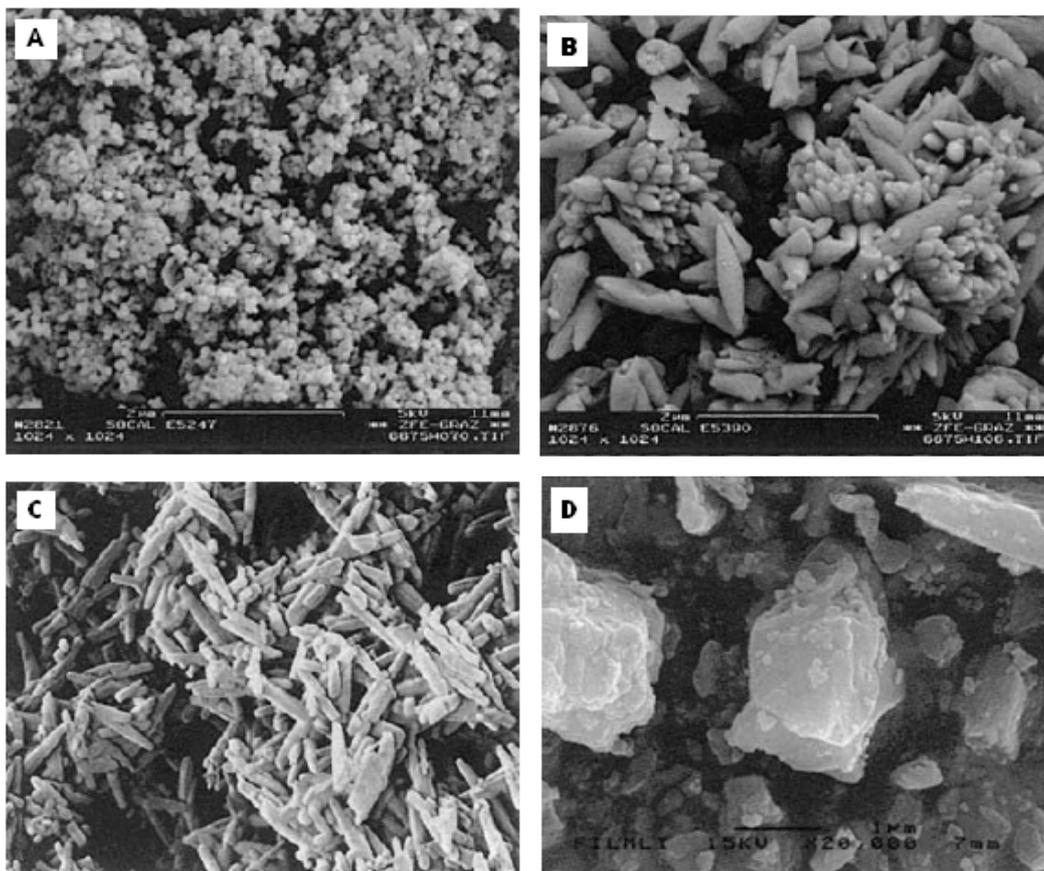


Figure 1 : Différentes variétés de carbonate de calcium : A) CCP calcite rhomboédrique ;B) CCP calcite scalénoédrique ;C) CCP aragonite orthorhombique et D) CCN [3]

Comme beaucoup de particules minérales, le carbonate de calcium possède une très grande énergie de surface (70mJ/m^2), ce qui ne facilite pas la dispersion des charges élémentaires au sein de matrices polymères en général peu polaires. Or cet état de dispersion, ainsi que les interactions charge-polymère, sont des facteurs prépondérants pour l'amélioration des propriétés du composite final.

Il est donc nécessaire de réduire au maximum les interactions particule-particule au profit des interactions particule-polymère afin d'obtenir des nanocomposites aux performances améliorées. Les traitements de surface des charges sont généralement utilisés dans cet objectif. En effet, ces traitements de surface contribuent en général à diminuer l'énergie de surface de la charge minérale tout en la rendant plus organophile, ce qui permet de renforcer les interactions charge/polymère.

Le paragraphe suivant, présente les traitements de surface les plus couramment appliqués au carbonate de calcium.

A.1.1.2 – Traitements de surface du carbonate de calcium

Deux types de traitements de surface peuvent être distingués :

- les traitements de surface non réactifs ayant pour objectif d'améliorer la compatibilité entre la charge et le polymère. Dans cette catégorie de traitements, on peut encore identifier 2 sous catégories selon les interactions charge/enrobant développées. En effet, l'enrobant peut être simplement déposé à la surface de la charge sans création de liaisons fortes charge/enrobant ou alors il peut être fortement lié à la charge.
- les traitements réactifs qui ont pour but de créer des liaisons covalentes entre la charge et le polymère.

i- Traitements de surface non réactifs

Ce type de traitement consiste à recouvrir la surface des charges par une substance organique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stéarique, acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stéarique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important [9-12]

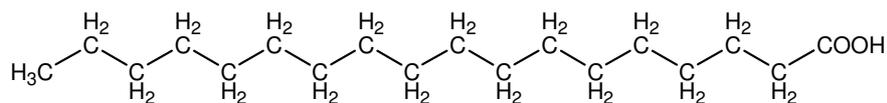


Figure 2 : Formule chimique de l'acide stéarique

Plusieurs techniques d'enrobage ont été décrites dans la littérature. L'enrobage peut s'effectuer par le mélange des acides gras avec le CCP en mélangeur interne type Haake (120°C, 100tr/min) [13] ou par traitement en suspension. *Osman et al* [9], par exemple, réalisent leur traitement de surface sur des charges en suspension dans le toluène. Une étude de *Lam et al* [14] décrit de façon détaillée la procédure d'enrobage du carbonate de calcium avec du stéarate de sodium, l'étape de traitement est intégrée à la synthèse du CPP par procédé de recombinaison. Le schéma ci-dessous détaille cette technique.

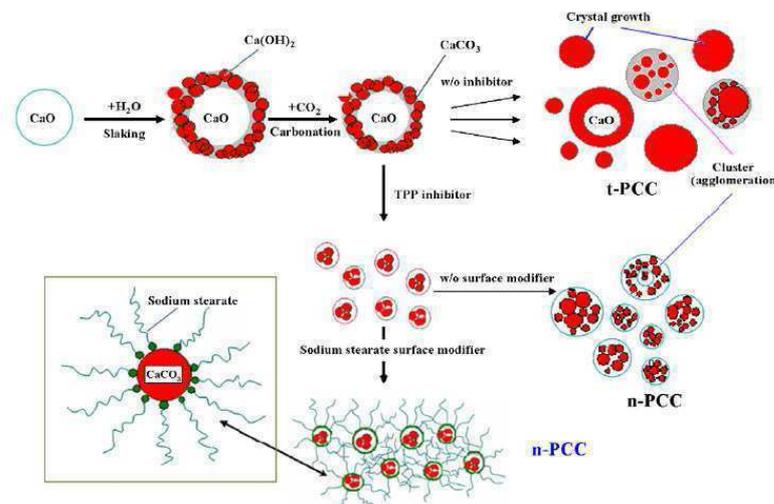


Figure 3 : Schéma de la procédure d'enrobage de CCP par un stéarate de sodium [14]

Diverses études [13, 15-17] ont été réalisées afin de connaître plus précisément le type d'interaction créée entre le CCP et les enrobants de type acide gras. Selon différentes études, il a été montré que l'acide gras est soit : simplement chimisorbé à la surface du carbonate de calcium via des interactions faibles (liaison hydrogène, liaison de Van der Waals), soit l'acide gras réagit et forme une liaison covalente avec le carbonate de calcium pour former une couche de son sel correspondant. La formation de cette liaison covalente est toutefois difficile à mettre en évidence.

Ainsi, *Thomas et al* [17] ont montré que les acides gras présentent une forte affinité avec la surface du carbonate de calcium. Selon ces auteurs, les groupes carboxyles présents sur l'acide gras, peuvent s'ioniser et se comporter de la même manière que l'anion carbonate (CO_3^-). L'acide gras est par conséquent adsorbé en surface du carbonate de calcium. Les auteurs précisent que la présence d'une longue chaîne alkyle sur l'acide gras crée autour de la surface

du CaCO_3 une couche organique stable qui empêche la dissolution du traitement de surface (Figure 4).

Papirer et al [16], ainsi que *Fekete et al* [13] affirment, quant à eux, qu'une liaison covalente peut se créer par la réaction de l'acide gras avec les ions Ca^{2+} présents en surface du carbonate de calcium et qu'un sel basique du type $\text{Ca}(\text{OH})-(\text{OOCR})$ est créé. Les études menées par *Fekete et al* [13] ont montré qu'une molécule d'acide stéarique pouvait se lier à chaque Ca^{2+} en surface du carbonate de calcium, et qu'une quantité maximale de 1.95% en masse d'acide gras est liée à la surface du CaCO_3 . Ainsi, selon les auteurs, après réaction d'une molécule d'acide gras avec un ion Ca^{2+} , les chaînes alkyles de l'acide gras peuvent s'orienter verticalement, formant une monocouche organique à la surface de la charge. *Ashan et Taylor* [15], ont montré par des mesures d'angle de contact que l'ajout de cette monocouche conduit à la diminution de l'énergie de surface et des interactions particule-particule. Ils ont également montré que l'ajout en excès d'acide gras crée une adsorption en multicouches de l'enrobant. Seule la première couche d'acide gras est chimiquement liée au carbonate de calcium, les autres couches étant simplement physisorbées dans une conformation queue-queue des molécules d'acide gras (Figure 4).

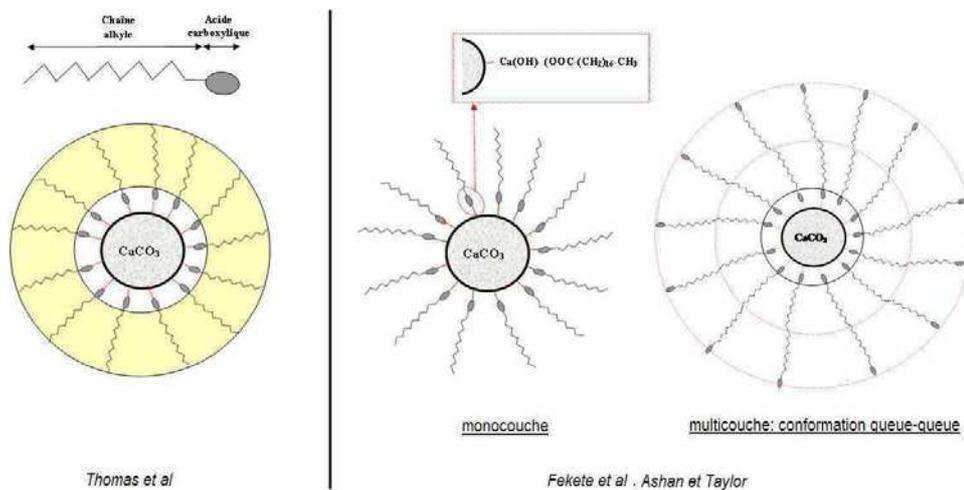


Figure 4 : Schémas illustrant selon Thomas et Fekete, le traitement de surface d'un CaCO_3 par un acide gras [13, 15, 17]

Au niveau industriel, le traitement de surface par acide gras des carbonates de calcium est le plus communément utilisé. Par exemple, la société SOLVAY commercialise un carbonate de calcium (SOCAL[®] 312, diamètre moyen = 70nm) enrobé à 3% en masse d'acide gras ayant une énergie de surface de 28mJ/m^2 (énergie de surface du carbonate de calcium initiale = 70mJ/m^2).

ii - Traitements de surface réactifs

Le traitement de surface réactif est réalisé grâce à des agents de couplage. Ces composés organiques sont capables, en plus de réduire l'énergie de surface des charges, de créer une liaison covalente avec la charge mais aussi, avec le polymère, assurant ainsi une bonne adhésion polymère/charge.

Les organotrialkoxysilanes sont très largement utilisés comme agents de couplage sur une charge inorganique [18, 19]. La formule générale d'un organotrialkoxysilane peut être représentée de la façon suivante :

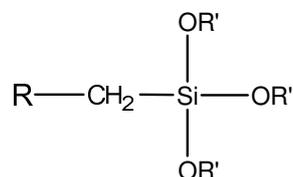


Figure 5 : Formule développée d'un organotrialkoxysilane

Avec R' correspondant à un groupe alkyle et R pouvant être aussi un groupe alkyle ou, le plus souvent, une fonction organique réactive comme une amine, un vinyle ou un époxy, conférant alors aux alcoxysilanes une double réactivité. Le greffage sur la charge est ainsi basée sur des réactions d'hydrolyse-condensation des groupements OR'. Les alcoxydes ou silanols formés peuvent aussi se condenser avec les groupes hydroxydes (OH) potentiellement présents en surface des charges minérales telles que la silice ou silicates ou des oxydes [20] et ainsi créer une liaison covalente entre la charge et l'organotrialkoxysilane.

Comme nous allons le voir, certaines spécificités ont été mises en évidence dans la littérature dans le cas du traitement de surface du CaCO₃ par des organotrialkoxysilanes par rapport au schéma classique proposé pour le traitement des silices. Plusieurs types d'organotrialkoxysilanes (Tableau 2) ont été recensés dans la littérature et les interactions, entre ces organotrialkoxysilanes et la charge CaCO₃, ont été étudiées.

List of the Coupling Agents Applied for the Surface Treatment

Coupling agent	Formula	Grade	Source
SPTES	$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$		Laboratory
PPTES	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$		Laboratory
ACPTES	$\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$		Laboratory
MPTMS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_3)_3$	GF31	Wacker
CVBS	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_3)_3 \text{HCl}$	Z6032	Dow Corning
GPTES	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	SLM-50-882	Wacker
CHAPTMS	$\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_3)_3$	SLM-50-892	Wacker
AMPTES	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	GF 93	Wacker

Tableau 2 : Organotrialkoxysilanes étudiés dans le traitement de surface du CaCO_3 [21]

Pour cerner les affinités entre organotrialkoxysilane et CaCO_3 , *Demjén et al* [21] réalisent un mélange à sec du carbonate de calcium en présence des différents organotrialkoxysilanes présentés dans le Tableau 2. Le mélange est réalisé à température ambiante, en mélangeur interne de type Brabender pendant 2×30 secondes. La charge modifiée est ensuite laissée au repos 2 jours à température ambiante. L'adsorption des agents de couplage en surface de ces échantillons a ensuite été dosée par une méthode de dissolution dans le méthanol.

De façon plus classique, le traitement de surface consiste à réaliser une dispersion de CaCO_3 en présence de organotrialkoxysilane. Ainsi *Blagojevic et al* [22] réalise un mélange CaCO_3 /silane (GPTMS ou AMPTES) dans le 1-propanol pendant 20 minutes à 130°C. Cette dispersion est ensuite laissée 3 jours à température ambiante. Après élimination du solvant, la charge traitée est lavée par soxhlet pendant 4h afin d'éliminer tout excédent de silane non condensé.

Le carbonate de calcium ne possédant pas de groupements hydroxyles à sa surface, les alcoxysilanes ne peuvent donc à priori pas réagir en surface de la charge et se lier fortement à celle-ci. Cependant, les conditions du traitement de surface ont leur importance. Par exemple, *Ishida et al* [23] ont montré l'influence des propriétés acide/base de la surface du carbonate de calcium sur le traitement de surface. Selon eux, lorsque la surface de la charge est basique, seule une petite quantité d'alcoxysilane est chimisorbée (0.19% en masse de [γ -(methacryloxy)-propyl]triméthoxy-silane pour des particules de CaCO_3 d'une taille moyenne de 0.77 μm). Pour un CaCO_3 ayant une surface à PH neutre, une couche d'alcoxysilane chimisorbée (quantité non précisée) a été identifiée formant un réseau polysiloxane difficile à éliminer par dissolution.

De plus, *Demjén et al.* [21, 24, 25] ont montré que les agents de couplage de type aminotrialkoxysilanes peuvent être fortement liés à la surface du carbonate de calcium sans toutefois conduire à la formation de liaisons covalentes entre la charge et l'alcoxysilane. En effet, le couplage entre l'aminoalcoxysilane et le CaCO_3 pourrait être catalysé par le groupement « amine », favorisant la polycondensation de l'alcoxysilane autour du carbonate de calcium. De ce fait, l'alcoxysilane se condense en surface des particules, formant une coque polysiloxane solide et résistante au solvant.

Cependant, la formation de polysiloxane n'explique pas complètement la forte adhésion entre la couche d'alcoxysilane et la surface de CaCO_3 . Ainsi, certains auteurs affirment qu'une réaction pourrait avoir lieu entre l'alcoxysilane et la charge CaCO_3 . Par exemple *Goujon et al* [26] affirment qu'une petite quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ou d'autres impuretés types oxydes ou hydroxydes) est présente en surface du CaCO_3 . Ces espèces peuvent réagir avec les groupes alkoxydes de l'alcoxysilane, permettant ainsi, de renforcer l'adhésion entre les silanes et le carbonate de calcium. Selon *Ishida et Miller* [23], 20% de la quantité finale de silanes est liée à la surface du CaCO_3 en conséquence des réactions avec les impuretés présentes sur la charge.

Par ailleurs, l'adsorption (chimisorption et physisorption) des alcoxysilanes en surface des charges est complexe. Ainsi, la structure de la surface de la charge et les propriétés de l'alcoxysilane à l'interface vont dépendre de différents paramètres tels que les conditions de traitement de surface, la surface spécifique de la charge et la nature de l'alcoxysilane. Par exemple, en fonction de ces paramètres, l'alcoxysilane en surface de la charge peut former un réseau polysiloxane de haute masse molaire. Cette structure est dite de type « échelle ». Une autre structure polysiloxane de faible masse molaire, type « cage », peut également être formée. La formation des différentes structures polysiloxane dépend essentiellement de la nature chimique des groupes organo-fonctionnels de l'organotrialkoxysilane. Ceci a été montré par *Ishida et Miller* [27], pour des traitements de surface de particules d'argile. De la même manière, *Demjén et al* [21, 28] affirment qu'un organotrialkoxysilane possédant un groupe organo-fonctionnel volumineux va former en surface du carbonate de calcium une structure de type « cage ». En comparaison, des organotrialkoxysilanes possédant des groupes organo-fonctionnels moins volumineux vont se condenser en une structure de type « échelle ».

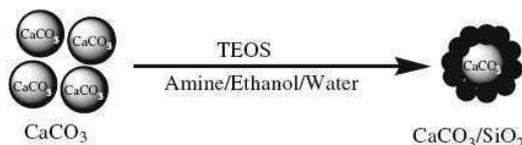
Par exemple, *Blagojevic et al* [22] ont montré que l'utilisation d'un aminopropyl-triméthyletriméthoxysilane entraînait la formation d'une structure de type « échelle ». L'utilisation d'un glycidoxypropyltriméthoxysilane conduit, quant à lui, à la formation en surface du CaCO_3 , d'une structure cyclique de faible masse molaire (structure type « cage »).

Ainsi, comme nous venons de l'énoncer, l'interaction entre un alcoxyasilane et le CaCO_3 va dépendre de divers paramètres tels que les conditions du traitement de surface ou le type d'alcoxyasilane utilisé. Il a également été montré que l'utilisation d'un aminotriéthoxysilane permettait d'obtenir une couche de polysiloxane autour du CaCO_3 plus résistante aux solvants.

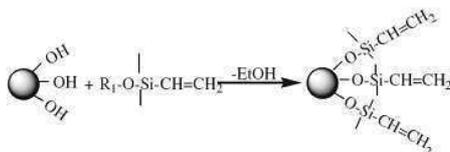
Outre l'intérêt porté aux interactions développées entre charges et alcoxyasilanes, certains travaux ont également porté sur la caractérisation des interactions entre le CaCO_3 modifié et certains polymères [22, 29, 30]. Ainsi, *Demjén et al* [25] ont montré l'existence de réactions de couplage entre un CaCO_3 traité par des aminotriéthoxysilanes et un polypropylène (PP). Même si le CaCO_3 et le PP sont à priori incapables de développer des interactions fortes l'un vis-à-vis de l'autre, le traitement de surface de la charge par un aminosilane semble contribuer à la formation de liaisons fortes entre ces deux composés. En effet, en plus d'une interaction forte entre le CaCO_3 et l'aminotriéthoxysilane, celui-ci réagirait selon les auteurs avec les groupes carbonyles présents sur la chaîne de PP. Ces groupes sont formés par la dégradation du PP, pendant le processus de mise en œuvre des composites PP/ CaCO_3 en voie fondu. Cette étude montre également que l'utilisation d'un tel traitement de surface contribue à l'augmentation des propriétés mécaniques du composite.

Les agents de couplage de type alcoxyasilanes peuvent également être utilisés pour amorcer des polymérisations en surface de la charge. Par exemple, *Yu et al* [31] se sont servis d'un carbonate de calcium modifié par un γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour amorcer la polymérisation en émulsion du styrène. *Jiang et al* [32] ont, quant à eux, amorcé la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en utilisant un agent de couplage de type alcoxyasilane. Le traitement de surface a été réalisé en deux étapes. En effet, ils ont préalablement traité la surface du CaCO_3 par un précurseur de silice (tétraéthoxysilane: TEOS) formant une coque de silice autour du carbonate de calcium. Ensuite, ils ont greffé un vinyltrialcoxyasilane capable d'amorcer la polymérisation du MMA (Figure 6).

1- formation d'une coque de silice



2- greffage par hydrolyse condensation d'un silane précurseur de polymérisation du PMMA



3- polymérisation du PMMMA

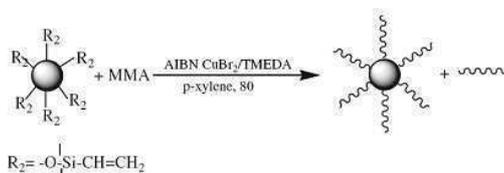


Figure 6 : Schéma réactionnel résumant les 3 étapes de préparation d'un composite PMMA/ CaCO_3 [32]

Bala et al [33] ont également élaboré des nanoparticules carbonate de calcium/silice ayant une structure de type cœur/écorce. La silice est enrobée sur le carbonate de calcium, de la même manière que précédemment, par une réaction de précipitation en présence d'un précurseur de silice ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Les auteurs soulignent l'intérêt de la formation de telles nanoparticules permettant d'utiliser la chimie des alcoxysilanes pour réaliser des traitements de surface spécifiques et donner des propriétés fonctionnelles aux particules. En effet, la gamme de traitements de surface applicables est moins limitée pour la silice que pour le CaCO_3 , qui est une charge moins réactive.

En parallèle à ces études, d'autres traitements de surface du carbonate de calcium, ont été développés mais ils ne seront pas décrits ici du fait de leur spécificité. Il s'agit de traitements de type zirconates [30] ou encore titanates [1]. D'autres études sur des traitements de surface encore plus originaux ont également été rapportées. Par exemple *Kim et al* [34] ont modifié la surface d'un carbonate de calcium précipité avec un acide fluosilicique (H_2SiF_6) pour enrober la surface du CaCO_3 de silice amorphe et de fluorure de calcium (CaF_2) et

améliorer ainsi la résistance aux acides du carbonate de calcium. Là encore, nous ne détaillerons pas les protocoles utilisés pour ces traitements.

En conclusion, le carbonate de calcium étant une charge inorganique et organophobe, le challenge est d'obtenir une bonne dispersion de ces charges dans un polymère. Pour cela, comme nous l'avons déjà évoqué, il est nécessaire de réduire au maximum les interactions charge/charge au profit d'interactions charge/polymère. Outre le traitement classique à base d'acide stéarique, nous avons montré l'intérêt que peuvent présenter les traitements de surface utilisant les alcoxy-silanes. Nous avons montré que le choix de la structure chimique de cet agent était très important dans l'approche « one step » correspondant à un traitement direct des charges. En effet, différentes interactions peuvent être générées entre la charge et l'agent modifiant et différentes structures de l'écorce polysiloxane peuvent être formées. Par ailleurs, notre étude bibliographique a montré tout l'intérêt que pouvait présenter un pré-traitement des charges par un précurseur de silice car il ouvre alors la voie à la chimie des alcoxy-silanes et peut permettre une post-fonctionnalisation. Nous verrons dans la partie expérimentale que nous avons cherché à exploiter cette seconde approche. Avant de développer cette problématique, nous allons nous attacher à présenter les différentes méthodes d'élaboration des nanocomposites à base de carbonate de calcium recensées dans la littérature et les conséquences de l'introduction de ces charges sur les propriétés des matériaux.

A.1.2 – Nanocomposites polymère/carbonate de calcium

A.1.2.1 - Principes d'élaboration des nanocomposites

L'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium présentant une dispersion homogène et unitaire des nanocharges est complexe en raison des fortes énergies de surface des charges qui poussent les particules à s'agglomérer. Il est donc important d'optimiser les méthodes d'élaboration afin de désagglomérer et de disperser les particules élémentaires de CaCO_3 dans la matrice polymère.

Il existe différentes techniques d'élaboration des nanocomposites : la voie fondu, la voie solvant et la polymérisation *in situ*. La littérature décrit plusieurs exemples de synthèse de composite polymère/ CaCO_3 selon ces trois voies. Le choix de l'une ou de l'autre de ces méthodes va essentiellement dépendre de la nature du polymère choisi.

Dans la suite de ce chapitre et afin de faciliter la compréhension, lorsque nous parlerons de CaCO_3 , il s'agira d'un carbonate de calcium non traité. Lorsque le carbonate de calcium aura subi un traitement de surface, celui-ci sera toujours précisé.

i - Élaboration en voie fondu

Le procédé d'élaboration des nanocomposites par voie fondu consiste à introduire les nanocharges dans un outil de mélange thermomécanique (malaxeur ou extrudeuse). Cette voie de mise en œuvre a été appliquée à la préparation de nanocomposites à base de CaCO_3 et des matrices polymères telles que : le polypropylène [14, 29, 35-41], le polyméthacrylate de méthyle [42-44], le polystyrène [45, 46], le polyéthylène [47, 48], le polychlorure de vinyle [49] ou encore le polylactide [50-53] et le polyfluorure de vinylidène [54-56]. Les résultats des études pour ces deux derniers polymères seront détaillés dans les chapitres qui leur seront respectivement consacrés.

Par cette voie de mise en œuvre, le cisaillement appliqué au polymère, ainsi que la viscosité du milieu, vont être des paramètres déterminants pour obtenir une bonne dispersion des particules. Les conditions de mise en œuvre, telles que la température et le mode de cisaillement sont donc des paramètres importants à considérer. Le temps de mélange est aussi un facteur déterminant.

Par exemple, *Jiang L. et al* [57] ont élaboré des composites polyacrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)/nano- CaCO_3 enrobé acide stéarique, par extrudeuse bi-vis à 170°C et avec une vitesse de 50 tr/min. Pour une quantité de CaCO_3 d'environ 20% en masse, une bonne dispersion des charges est obtenue et très peu d'agglomérats de plus de $20\mu\text{m}$ sont observés. L'image EDX de ces matériaux présentée en Figure 7 montrant peu d'accumulation d'atomes de calcium, confirme ces propos.

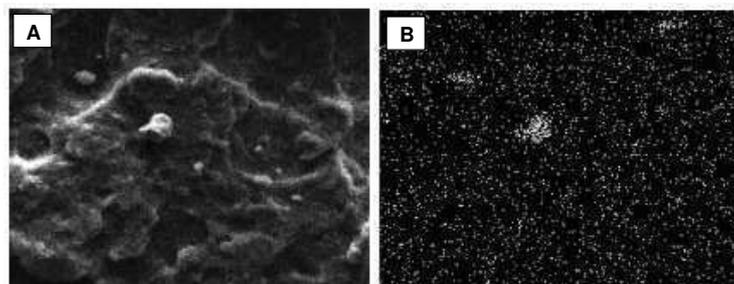


Figure 7 : Nanocomposites ABS/ CaCO_3 (20% en masse) : A) cliché MEB et B) carte EDX de l'élément calcium associé au cliché MEB [57]

De nombreuses études traitent des propriétés des nanocomposites PP/CaCO₃ élaborés par voie fondu [29, 35, 38]. Parmi ces études, *Chan et al* [35] ont élaboré des nanocomposites PP/CaCO₃ en mélangeur interne à 180°C et 60tr/min pour des temps variant de 15 à 45 minutes. Les auteurs ont observé l'influence du temps de mélange sur les propriétés mécaniques du nanocomposite qu'ils ont corrélées à l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. Selon eux, un bon état de dispersion des charges entraîne des propriétés mécaniques du matériau améliorées.

Jiang G. et al [36] ont, quant à eux, observé l'effet du mode de cisaillement, sur la morphologie de nanocomposites polypropylène/CaCO₃. Ces composites ont été mis en œuvre en présence de CaCO₃ enrobé d'acide stéarique (1.5% en masse de charge), dans une extrudeuse bi-vis sur une gamme de température s'échelonnant de 160 à 190°C. Deux profils de vis, induisant des cisaillements différents, ont été étudiés. Les auteurs ont observé l'état de dispersion des charges dans le PP en fonction du profil de vis et ont montré que le mode de cisaillement est un paramètre influant pour la qualité de la dispersion de carbonate de calcium dans le PP. D'après la Figure 8, un meilleur état de dispersion des charges dans la matrice PP est obtenu pour un profil de vis contenant des zones de cisaillement et un bloc malaxeur (B) en comparaison d'un profil de vis contenant simplement des zones de cisaillement (A).

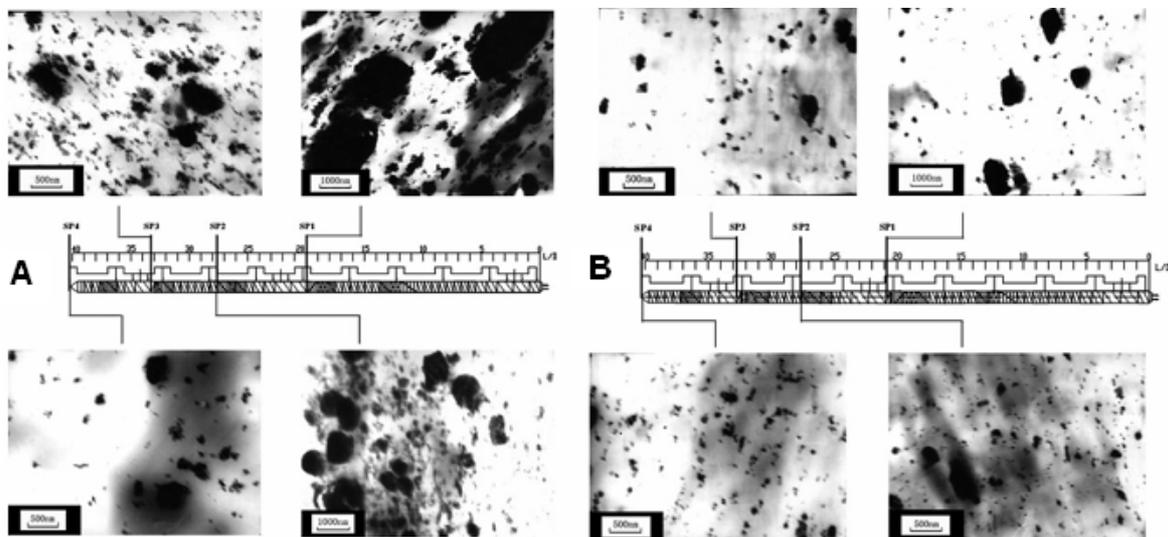


Figure 8 : Cliché TEM des composites PP/CaCO₃ des échantillons prélevés à 4 positions différentes de l'extrudeuse et pour deux types de profil de vis : profil de vis A et profil de vis B [36]

De plus, une étude réalisée au laboratoire sur les composites PP/carbonate de calcium précipité [58], a montré l'influence de la viscosité de la matrice sur l'état de dispersion des charges. En

effet, plus la matrice aura une viscosité importante (de par une masse molaire plus importante dans ce cas traitant du PP), plus le cisaillement induit dans la miniextrudeuse sera important et entraînera une dispersion homogène avec moins d'agrégats des carbonates de calcium.

Enfin, une autre étude [39] réalisée sur des composites PP/CaCO₃ élaborés en extrudeuse bi-vis à 200°C/min avec une vitesse de 140tr/min, a montré l'importance du traitement de surface des charges pour l'optimisation de leur état de dispersion dans le polymère. Les auteurs ont comparé deux carbonates de calcium (diamètre de particule identique : 0.7µm), dont l'un est non traité et l'autre est enrobé acide stéarique. D'après leurs observations, lorsque le carbonate de calcium est traité en surface, l'état de dispersion de celui-ci dans le PP est amélioré (Figure 9).

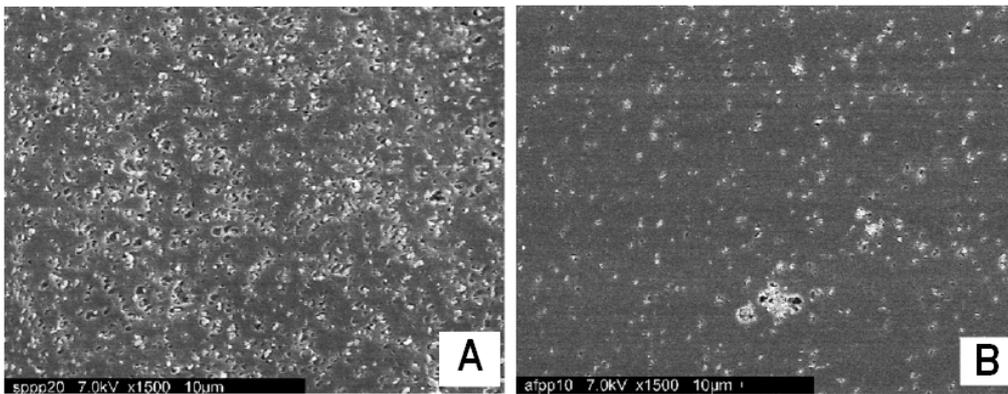


Figure 9 : Cliché MEB des composites PP/CaCO₃ : A) enrobé acide stéarique, B) non traité [39]

L'intérêt de la méthode d'élaboration en voie fondu des nanocomposites, est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de garder les techniques classiques de mise en œuvre des polymères. Cette méthode a la préférence du milieu industriel, par sa simplicité et sa rentabilité.

ii - Élaboration en solution

L'élaboration de composites en voie solvant par un procédé « cast » consiste à solubiliser le polymère dans un solvant et ajouter dans un deuxième temps, les particules de carbonate de calcium. Après avoir dispersé les charges dans la solution de polymère, le solvant est évaporé afin d'obtenir un film nanocomposite. L'intérêt de cette méthode réside dans l'utilisation d'un solvant organique de faible viscosité, qui peut faciliter la dispersion des

charges dans le milieu. Cette voie est généralement utilisée pour la préparation de films minces ou de membranes. Cependant l'utilisation de cette technique reste limitée du fait de l'utilisation de solvants souvent toxiques. Un autre inconvénient est parfois, la perte de l'état de dispersion des charges lors de l'évaporation du solvant.

Très peu d'études ont été réalisées sur l'élaboration de composites à base de CaCO_3 par cette voie de mise en œuvre. Quelques exemples de composites destinés à la fabrication d'implants osseux ont cependant été décrits. Les films obtenus par cette voie de mise en œuvre étant poreux, nous n'allons que très peu détailler la littérature existante sur ce sujet. Nous décrivons donc, simplement, deux exemples de composites à base de CaCO_3 élaborés par procédé Cast.

Ainsi, *Campos et al.* [54] ont réalisé par procédé Cast des films PVDF/ CaCO_3 avec des taux de charges variant de 5% à 30% en masse. Ces composites ont été préparés par mélange d'une solution de PVDF dans du N,N-diméthylacétamide (DMAc) avec une dispersion de CaCO_3 dans le même solvant. Le mélange est ensuite coulé dans une coupelle en verre et placé en étuve à 110°C pendant 4h afin d'éliminer le DMAc et former un film composite PVDF/ CaCO_3 . Du fait des conditions d'évaporation du solvant choisies, les films obtenus sont poreux et les charges de carbonate de calcium sont situées à la périphérie des domaines poreux (Figure 10).

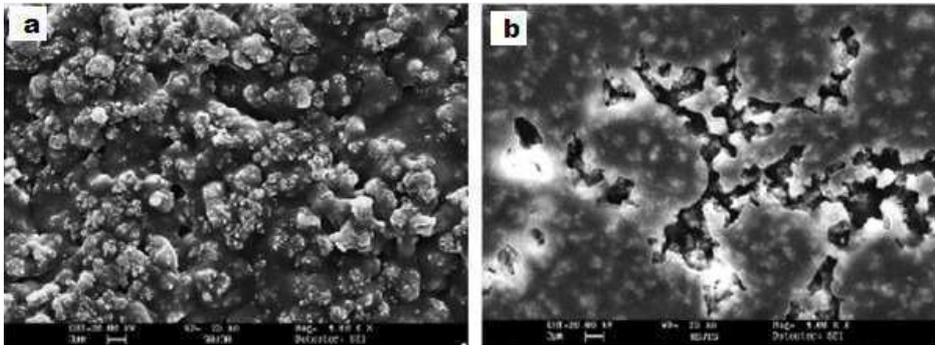


Figure 10 : Clichés de microscopie électronique à balayage de nanocomposites synthétisés par voie solvant avec (a) 15 % en masse de CaCO_3 et (b) 30% en masse [54]

Olah et al [59] ont également étudié la formation par procédé cast de composites poly- ϵ -caprolactone (PCL)/carbonate de calcium (33% en masse) en vue de former des matériaux poreux pouvant servir d'implant osseux biodégradable. Les charges sont dispersées dans une solution de PCL dans l'acétone et le mélange est ensuite séché à 40°C pour évaporer le solvant.

L'observation du film montre que le composite se compose non pas d'une phase continue de PCL dans laquelle sont dispersées les charges mais plutôt d'une aggrégation des particules de PCL/CaCO₃.

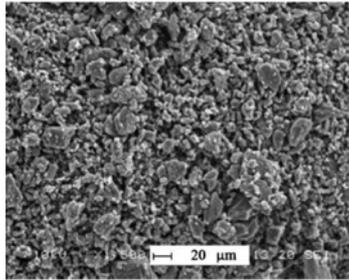


Figure 11 : Cliché MEB du composite PCL/CaCO₃ préparé par procédé Cast [59]

iii - Polymérisation *in situ*

Cette technique d'élaboration de composites, consiste à mélanger initialement la charge inorganique avec le monomère liquide ou d'introduire la charge dans une solution contenant le monomère puis de faire polymériser ce monomère. L'avantage de cette voie d'élaboration est que les chaînes en croissance peuvent casser les agglomérats de charges et ainsi, participer à la dispersion de ces charges dans le polymère (Figure 12). Dans cette voie de mise en œuvre, la bonne dispersion des charges est conditionnée par l'affinité entre le monomère et les charges inorganiques.

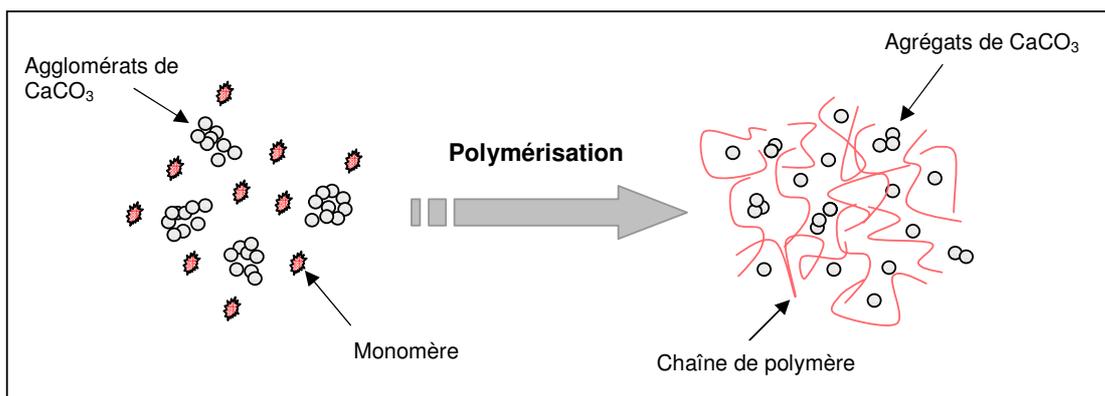


Figure 12 : Schéma de préparation d'un nanocomposite à base de carbonate de calcium par polymérisation *in situ*

Plusieurs études ont été réalisées sur l'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium par la méthode polymérisation *in situ* avec différentes matrices polymères. [31, 42, 45, 48, 49, 60]. Nous ne citerons ici que quelques études pour illustrer cette technique d'élaboration des composites.

Par exemple, *Di Lorenzo et al* [60] ont élaboré des nanocomposites poly(éthylène téréphthalate) (PET)/carbonate de calcium par polymérisation du PET en présence des charges. En effet, la polycondensation du PET est réalisée en présence de 2% en masse de CaCO_3 en utilisant soit une charge non traitée, soit une charge enrobée acide stéarique. Les observations de la morphologie des composites montrent que, quel que soit le type de CaCO_3 utilisé, une dispersion homogène des charges est obtenue. Cependant selon les auteurs, le carbonate de calcium enrobé d'acide stéarique semble plus lié à la matrice polymère. Ceci serait à associer, toujours selon les auteurs, à une meilleure affinité entre le PET et le CaCO_3 enrobé acide stéarique, qui induirait une amélioration de l'adhésion charge/polymère.

Avella et al [43] ont également élaboré des nanocomposites poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)/ CaCO_3 par cette voie de mise en œuvre. La polymérisation radicalaire du monomère acrylique MMA a été amorcée en présence de 2, 3, 4, ou 6% en masse de nanocharges de carbonate de calcium enrobées (enrobant organique non précisé). L'observation de la morphologie des composites PMMA/ CaCO_3 , chargés à 4% et 6% en masse, a permis de mettre en évidence une dispersion homogène des charges (Figure 13). Au vue des résultats, cette méthodologie de mise en œuvre permettrait d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère.

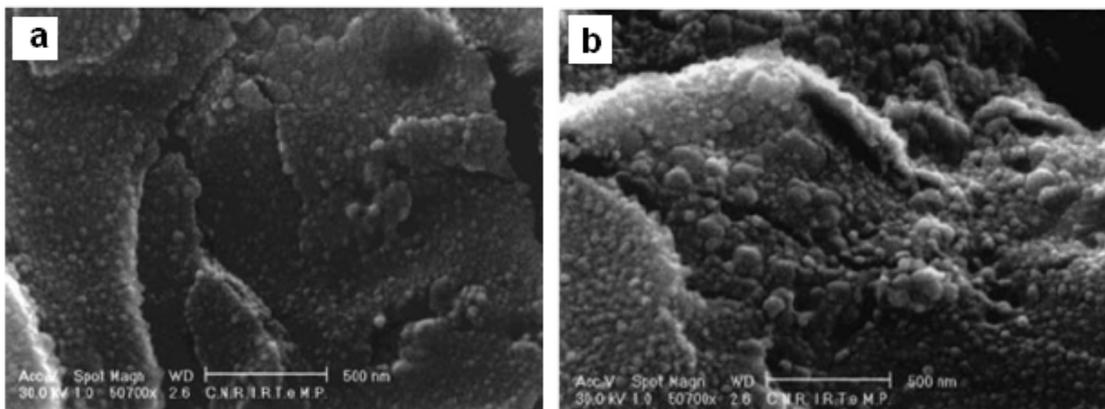


Figure 13 : Clichés MEB des composites PMMA/ CaCO_3 chargés à 4% (a) et 6% en masse (b) [43]

Une autre étude, menée par *Yu et al* [31], décrit l'élaboration de composites polystyrène/ CaCO_3 par polymérisation en émulsion. La polymérisation du styrène est réalisée, en présence de CaCO_3 non traité ou modifié en surface par un alcoxy silane (γ -methacryloxypropyltriméthoxysilane). Des nanoparticules CaCO_3/PS ont ainsi pu être élaborées, avec une taille d'environ 50nm. Elles sont constituées d'un coeur de CaCO_3 et d'une écorce de PS (Figure 14). Les auteurs ont mis en évidence l'importance du traitement de surface pour obtenir des composites avec une bonne adhésion charge/matrice. En effet, pour des taux de charges en CaCO_3 de 14.8% et 29.6% en masse, le polystyrène non lié aux charges modifiées est de 4% (ce taux est déterminé par lavage dans le xylène). En présence du CaCO_3 non traité, ce pourcentage de PS non lié passe à 82%.

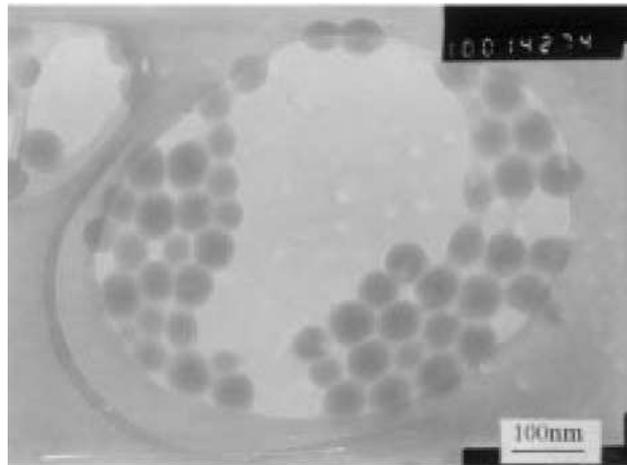


Figure 14 : Cliché TEM des nanoparticules composite de PS/ CaCO_3 [31]

A.1.2.2 - Effet des charges sur les propriétés du matériau

Les propriétés finales d'un matériau nanocomposite seront conditionnées par l'état de dispersion final des charges ainsi que par les interactions charges/polymères. Le traitement de surface du carbonate de calcium ainsi que le mode d'élaboration des nanocomposites seront donc des paramètres importants dans l'amélioration des propriétés finales du matériau.

Dans le cas des nanocomposites à base de carbonate de calcium, de nombreuses études se sont attachées à montrer l'influence de ces paramètres, notamment sur les propriétés mécaniques des nanocomposites.

Dans le paragraphe suivant, nous donnerons quelques exemples de l'effet du carbonate de calcium sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. L'étude de ces propriétés n'étant pas le propos de nos travaux de recherche, nous ne développerons pas cette partie outre mesure. Nous nous attacherons plus particulièrement à décrire l'effet de l'incorporation du carbonate de calcium sur les propriétés thermiques des composites et sur la cristallinité de certains polymères (hormis le PLA et le PVDF, pour lesquels une partie bibliographique spécifique sera développée dans les chapitres C et D).

i - Effets sur les propriétés mécaniques

Le rôle de renfort des nanocharges dans les matrices polymères est bien connu et a été largement étudié dans le cas du carbonate de calcium.

De manière générale, l'incorporation de charges micrométriques, conduit à une augmentation du module élastique du matériau au détriment de l'allongement à rupture. On attend en général de l'addition de charges nanométriques un meilleur renforcement des propriétés mécaniques ou un meilleur compromis des caractéristiques module/allongement à rupture grâce à la grande quantité d'interfaces polymère/charges développées, et éventuellement grâce à une organisation spécifique à différentes échelles des nanoparticules (cas du renforcement des propriétés des élastomères par des silices).

Ainsi, *Jiang L. et al* [57] ont étudié l'effet de la taille des particules de carbonate de calcium sur les propriétés mécaniques. Pour un système ABS/CaCO₃, l'addition de micro-charges de CaCO₃ (taille d'environ 5µm) entraîne la diminution de la contrainte à la rupture et de la résistance au choc. L'ajout de charges nanométriques (taille d'environ 40nm) dans la matrice ABS, permet une diminution moins importante de cette contrainte à la rupture et permet également d'avoir une résistance au choc comparable à celle de l'ABS seul.

Lam T. et al [14] ont également montré l'influence de la taille des charges ainsi que celle du traitement de surface sur les propriétés mécaniques de composites PP/CaCO₃. Ainsi, ils ont observé que l'incorporation de nano-CaCO₃ enrobé de stéarate de sodium augmentait la limite d'élasticité et le module d'Young en comparaison des particules de CaCO₃ de taille micrométrique ou de taille nanométrique, non enrobées (Figure 15). De plus, la diminution de l'allongement à la rupture est moins importante pour les nano-CaCO₃ enrobés stéarate de sodium en comparaison des autres carbonates de calcium.

Par ailleurs, à un taux de charges équivalent, l'utilisation de carbonate de calcium de taille nanométrique diminue la taille des agrégats et augmente l'aire interfaciale entre la charge et le polymère en comparaison des charges de taille micrométrique. Ces différences contribuent à améliorer le renfort des matériaux.

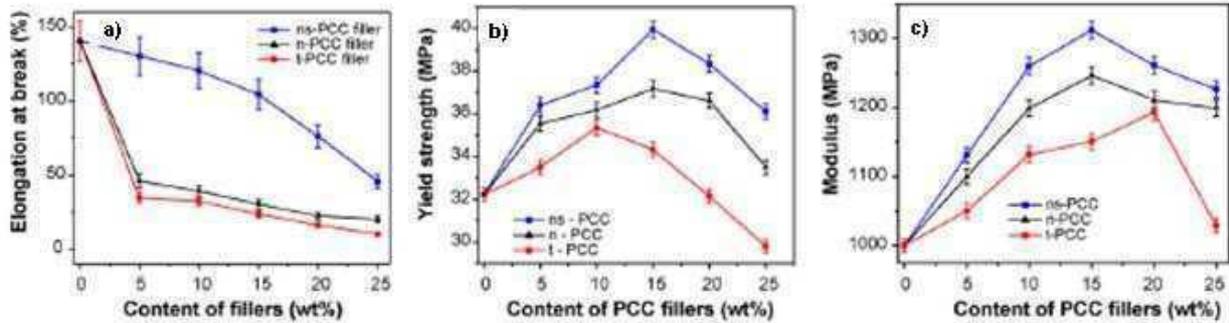


Figure 15 : Évolution de (a) l'allongement à la rupture, (b) la limite d'élasticité et (c) le module d'Young de composites PP/CaCO₃ en fonction du taux de charges de CaCO₃ et pour trois types de carbonate de calcium : de taille micrométrique (t-CCP) ; de taille nanométrique (n-CCP) et de taille nanométrique et enrobés de stéarate de sodium (ns-CCP) [14]

Le traitement de surface a également une influence sur les interactions charge-polymère et par conséquent sur les propriétés mécaniques du nanocomposite.

Par exemple, *Zuiderduin et al* [39] ont observé une amélioration de la résistance au choc pour un nanocomposite PP/CaCO₃ lorsque les charges sont enrobées d'acide stéarique en comparaison des charges non enrobées ou du PP seul (Figure 16).

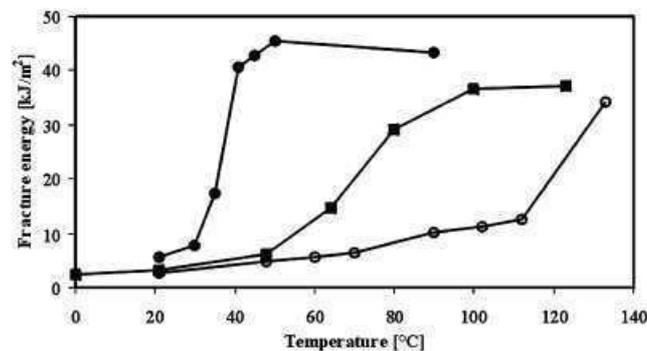


Figure 16 : Énergie de fracture des composites PP/CaCO₃ en fonction de la température. ○ PP seul ; ● CaCO₃ enrobés acide stéarique (30% en masse) ; ■ CaCO₃ non enrobés (30% en masse) [39]

De plus, une étude de *Bezerédi et al* [61] ont montré l'importance du type de traitement de surface appliqué au carbonate de calcium pour un composite PP/CaCO₃. Ils ont comparé les effets d'un traitement acide stéarique et d'un traitement aminoalcoxysilane. Les auteurs ont observé que l'utilisation d'un agent de couplage non réactif de type acide stéarique conduit à des forces d'interactions charge/polymère plus faibles et par conséquent à une diminution de la résistance à la traction. A contrario, l'utilisation d'un agent de couplage réactif (aminoalcoxysilane type AMPTES) induit des interactions à l'interface charge/matrice plus importantes qui contribuent à augmenter la résistance à la traction du composite. Les auteurs supposent dans ce cas, qu'une réaction a lieu entre le groupe amine de l'aminosilane et les groupes carbonyles présents sur la chaîne de PP, résultant de l'oxydation de ce polymère pendant la mise en œuvre du composites.

ii - Effets sur la tenue thermique du polymère : température de dégradation

L'effet de l'incorporation de charges minérales sur la tenue thermique d'un composite dépend de la matrice polymère utilisée. Les exemples de composites à base de CaCO₃ présentés ci-après, illustrent ces propos.

Dans certains polymères, l'ajout de CaCO₃ entraîne une augmentation de la stabilité thermique. Par exemple, *Tang et al* [62] ont montré que l'ajout de micro-CaCO₃ ou de nano-CaCO₃, tous deux modifiés par un agent de couplage à base de titane, retardait le début de dégradation du polypropylène (PP). En effet, l'ajout de 5% en masse de micro-CaCO₃ ou de nano-CaCO₃ entraîne, respectivement, un décalage de la température de dégradation de 49°C et de 51°C. De plus, ils n'ont observé aucune influence de la taille des particules sur la stabilité thermique.

Une étude de *Lam et al* [14] confirme l'amélioration de la stabilité thermique du PP en présence de CaCO₃. Les auteurs ont également mis en évidence l'influence du traitement de surface du CaCO₃. En effet, l'incorporation d'une charge de nano-CaCO₃ enrobée de stéarate de sodium entraîne une augmentation de la température de début de dégradation plus importante que pour des charges nano-CaCO₃ non enrobées (Figure 17).

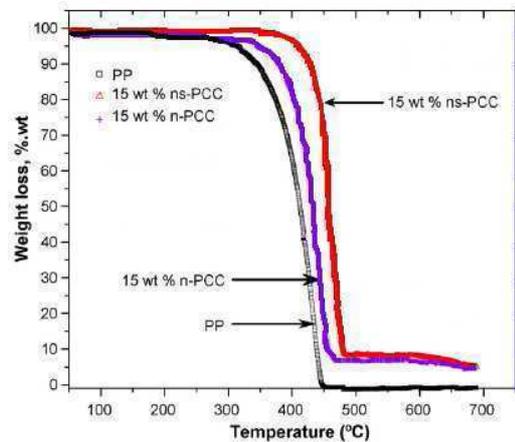


Figure 17 : Thermogrammes ATG du PP et des composites PP/CaCO₃ non traité (n-CCP) et PP/CaCO₃ enrobé stéarate de sodium (ns-CPP) chargé à 15% en masse

Dans le cas de composites à base de PET, *Di Lorenzo et al* [60] ont montré que l'ajout de 2% en masse de CaCO₃ enrobé d'acide stéarique ou de CaCO₃ non traité contribuait dans les deux cas à une augmentation de 15°C de la température de dégradation en comparaison du PET seul. Les auteurs suggèrent, ici, que la présence du carbonate de calcium contribue à retarder les mécanismes de dégradation du polymère (décarboxylation, transestérification).

Pour certains polymères, l'ajout de CaCO₃ favorise au contraire la dégradation du matériau. Ainsi si *Mélanie Bordes* [58], a observé une augmentation de la température de début de dégradation de 17°C pour des composites PP/CaCO₃ enrobé acide stéarique pour un taux de charges de 20% en masse. Elle a en revanche constaté que l'ajout de 20% en masse de ces mêmes charges dans une matrice poly-ε-caprolactone (PCL) entraîne une chute d'environ 80°C de la température de début de dégradation.

En conclusion, dans la majorité des cas, on observe une amélioration de la stabilité thermique des polymères avec l'ajout de carbonate de calcium. L'effet inverse peut être observé pour certaines matrices polymères. Cela dépend essentiellement de la nature chimique du polymère.

iii- Effets sur la morphologie de la matrice polymère

L'incorporation de carbonate de calcium dans des matrices polymères peut avoir une influence sur les caractéristiques thermique et cristalline du polymère. Or ces caractéristiques peuvent jouer un rôle déterminant sur les propriétés finales du matériau (propriétés mécaniques, barrière aux gaz). Dans cette partie, seront présentées, à partir de quelques exemples, les tendances générales de l'effet du CaCO₃ sur la morphologie de diverses matrices polymère. L'impact de cette charge sur les matrices polylactide et polyfluorure de vinylidène sera présenté ultérieurement.

Effet sur la transition vitreuse du polymère

L'ajout de nanocharges dans une matrice polymère peut contribuer à modifier la transition vitreuse (T_g) du matériau. En effet, l'ajout de particules rigides au sein de la matrice peut limiter les mouvements des chaînes du polymère, surtout si l'interaction charges/matrice est forte, et par conséquent entraîner une augmentation de la température de transition vitreuse. Par exemple, *Xie et al* [49] ont montré que la température de transition vitreuse d'un PVC augmentait de 81.7 à 83.1°C avec l'incorporation de 3% en masse de CaCO₃. *Avella et al* [63], ont également montré que l'ajout de 1% en masse de nanoparticules CaCO₃ traité par du polypropylène isotactique greffé anhydride maléique, dans un PP isotactique augmente la T_g du polymère de 6°C.

L'état de dispersion des charges dans la matrice polymère affecte également la température de transition vitreuse. En effet *Avella et al* [42] ont montré que les nanocomposites PMMA/CaCO₃ chargés à 4% en masse présentent une température de transition vitreuse plus élevée que les nanocomposites préparés à des taux de charges supérieurs. Les auteurs expliquent ces résultats par l'augmentation du nombre d'agrégats lorsque le taux de charges de CaCO₃ augmente. Or l'augmentation de la T_g est liée, aussi, au nombre d'interfaces entre les particules et la matrice qui réduisent le mouvement des chaînes du polymère et donc par conséquent à un bon état de dispersion des charges.

L'influence du traitement de surface sur l'évolution de la T_g a également été observée pour certains systèmes [60]. Ainsi la T_g d'un nanocomposite PET/CaCO₃ enrobé d'acide stéarique à 20% en masse de charges est de 83°C, contre 74°C pour un nanocomposite PET/CaCO₃ non enrobé à 20% en masse de charges et 69°C pour le PET seul. Le traitement de surface contribue à l'augmentation de l'adhésion charge/matrice, ainsi qu'à une dispersion des charges plus

aboutie dans le polymère, ce qui conduit, là encore selon les auteurs, à un confinement des chaînes polymères et à la diminution de leur mobilité.

Effet sur la cristallinité du matériau

Beaucoup d'études ont montré que l'ajout de carbonate de calcium dans une matrice polymère pouvait jouer le rôle d'agent nucléant, notamment pour les polyoléfinés. Ainsi l'incorporation de CaCO_3 peut influencer le taux de cristallinité du polymère, la vitesse de cristallisation, le type de phase cristalline du polymère ou encore la taille des cristaux formés. Par exemple, une étude de *Deshmane et al* [64], a montré que l'incorporation de 5 et 10% en masse de nano- CaCO_3 enrobé d'acide stéarique dans un polyéthylène (PE), augmente le taux de cristallinité du PE, respectivement, de 7 et 16%. L'augmentation du taux de cristallinité avec l'augmentation du taux de charges a été attribuée par les auteurs à l'effet nucléant du CaCO_3 . Une autre étude menée sur la cristallisation d'un polypropylène en présence de 15% en masse de CaCO_3 a montré l'influence de la présence de ces charges sur la taille des cristaux [38]. La morphologie cristalline des nanocomposites PP/ CaCO_3 , cristallisés à 130°C depuis l'état fondu, a été observée par microscopie optique (Figure 18). Il a été constaté que les nanocharges jouent le rôle de sites de germination. Ainsi, leur présence dans le polymère et leur bonne dispersion contribuent à l'augmentation du nombre de germes cristallins formés, ce qui entraîne une diminution de la taille des sphérolites et une augmentation de la cinétique de cristallisation.

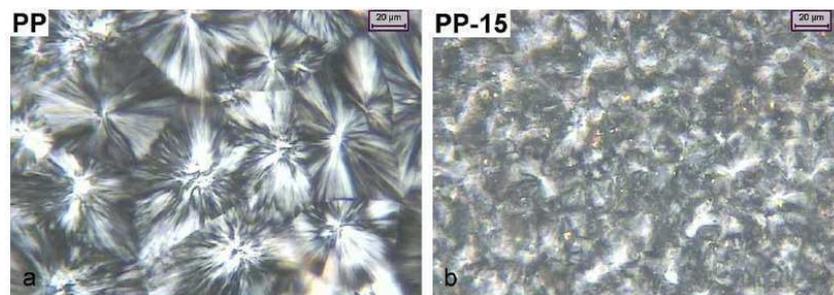


Figure 18 : Clichés de microscopie optique : a) PP seul, b) PP/ CaCO_3 chargé à 15% en masse [38]

La taille des nanocharges influence également la morphologie cristalline du nanocomposite. En effet, *Mishra et al* [37] ont observé que plus les particules de CaCO_3 sont petites, plus les sphérolites formés seront de petites tailles et la vitesse de cristallisation sera rapide.

L'influence du traitement de surface sur la cinétique de cristallisation d'un nanocomposite PET/CaCO₃ a également été étudiée par *Di Lorenzo et al* [60]. Les auteurs ont montré qu'en présence de CaCO₃ enrobé d'acide stéarique, lors du refroidissement du nanocomposite, la cristallisation du PET débute plus tôt et le temps de cristallisation est plus court (Figure 19). Ces phénomènes sont liés à une germination et à une croissance plus rapide des cristaux en présence de carbonate de calcium enrobé.

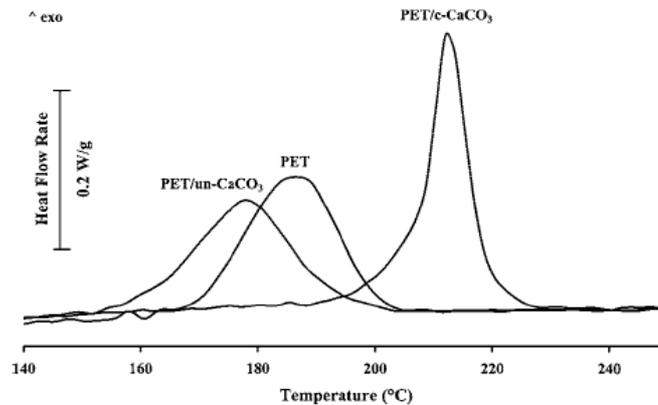


Figure 19 : Courbes DSC : descente en température depuis l'état fondu à 5°C/min. PET/c-CaCO₃ : CaCO₃ enrobé d'acide stéarique ; PET/un-CaCO₃ : CaCO₃ non enrobé [60]

Au travers de ces études, nous voyons donc que l'ajout de CaCO₃ dans un polymère peut largement influencer sa morphologie cristalline, ainsi que la mobilité des chaînes macromoléculaires. L'ajout de ces charges peut également avoir une influence sur la stabilité thermique des matériaux. Toutes ces variations de propriétés semblent conditionnées par la taille des entités dispersées, la qualité de la dispersion des charges, ainsi que le traitement de surface des charges.

A.1.3- Conclusion sur les nanocomposites à base de carbonate de calcium

Cette première partie bibliographique a permis de présenter les charges liées à cette étude : le carbonate de calcium. Nous avons vu que le carbonate de calcium possède une grande énergie de surface et se trouve naturellement fortement agrégé. Or il est le plus souvent indispensable d'obtenir un bon état de dispersion des charges ainsi qu'une bonne interaction

charge/polymère pour obtenir des nanocomposites ayant des propriétés finales améliorées. Pour cela, nous avons vu que le traitement de surface du carbonate de calcium ainsi que les techniques d'élaboration des nanocomposites peuvent contribuer à optimiser la dispersion et l'interface charge/polymère. Le traitement de surface le plus usuel est le traitement de type acide stéarique. Néanmoins diverses études se sont également penchées sur l'utilisation de silanes comme agent de couplage CaCO_3 /polymère. L'utilisation des aminoalcoxysilanes est intéressante car elle semble conduire à des interactions charges/agent modifiant fortes. Cependant les mécanismes d'interactions entre le CaCO_3 et ces aminoalcoxysilanes et de façon plus générale avec les composés de type alcoxysilane sont complexes et encore mal connus.

L'état de l'art réalisé sur les nanocomposites à charges carbonate de calcium, a montré que l'incorporation de CaCO_3 conduit à un renforcement mécanique des matériaux. L'ajout de CaCO_3 peut également modifier la stabilité thermique du polymère. Celle-ci est améliorée ou diminuée selon la nature de la matrice polymère. La présence de charges carbonate de calcium peut également modifier la morphologie et la cristallisation des polymères. Là encore, la nature des polymères mais aussi la qualité de dispersion des charges et la présence ou non d'un traitement de surface sur ces dernières ont montré toute leur importance sur ces propriétés.

Nous voyons donc qu'il sera important de considérer ces paramètres dans notre étude expérimentale et ce d'autant plus qu'ils pourront également jouer un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés barrière des matériaux. Afin d'explicitier de façon plus approfondie cette problématique, nous allons dans la deuxième partie de ce chapitre nous attachés à décrire les mécanismes de transport de gaz et les grandeurs qui les caractérisent. Nous exposerons les modèles géométriques développés pour décrire les réductions de perméabilité relatives à l'introduction de charges imperméables dans les matrices polymères. Les connaissances de ces modèles théoriques et de leurs limites, seront des outils indispensables dans l'évaluation et la compréhension des propriétés barrières des nanocomposites. Un état de l'art des propriétés barrières aux gaz des composites à base de CaCO_3 sera également proposé dans cette partie.

A.2 - Bases du transport de gaz dans les polymères denses

Le processus de transport de gaz à travers un film polymère dense s'effectue selon un mécanisme de diffusion-solution, qui peut être décrit en trois étapes :

- Adsorption des molécules de soluté sur la face amont du film polymère
- Dissolution et diffusion du perméant dans le matériau
- Désorption du soluté de la face aval du film polymère

Les première et troisième étapes du processus de transport des gaz sont régies par l'affinité chimique et physique des molécules de gaz pour le polymère. La seconde étape caractérise le déplacement des molécules gazeuses à travers le film. D'un point de vue cinétique, les première et troisième étapes sont considérées comme instantanées, par conséquent le processus de diffusion-solution de la seconde étape devient l'étape limitante du processus de transport.

Le transport de gaz dans un polymère dépend des caractéristiques de celui-ci. Un polymère est un agencement plus ou moins ordonné et compact de chaînes macromoléculaires. Ces chaînes ont des mouvements d'amplitudes plus ou moins variées les unes par rapport aux autres et au sein même des segments de chaînes. Ainsi, il existe entre les macromolécules des vides ou volumes libres de tailles diverses dont la répartition fluctue sous l'effet des mouvements de chaînes. Ces volumes libres jouent le rôle de sites d'accueil pour les molécules gazeuses qui, par conséquent, diffusent à travers la membrane polymère par une succession des sauts d'un site à l'autre.

A.2.1 - Paramètres décrivant le transport des gaz dans les membranes denses

Le transport de gaz dans un film polymère dense [65] est généralement décrit par les lois de Fick. Trois paramètres le caractérisent : le coefficient de diffusion (D), le coefficient de solubilité (S) et le coefficient de perméabilité (Pe)

A.2.1.1 - Coefficient de diffusion (D)

Le coefficient de diffusion D est un terme cinétique qui reflète la mobilité des molécules au sein de la membrane. Il s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

La première loi de Fick décrit la diffusion à travers un matériau isotrope. La force motrice du transport est le gradient de concentration en molécules diffusantes.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Équation 5: Première loi de Fick

Avec :
 J : flux d'espèce diffusante à travers la membrane
 C : concentration de l'espèce diffusante
 D : coefficient de diffusion

La seconde loi de Fick décrit cette même diffusion en fonction du temps pour un élément de volume :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Équation 6: Seconde loi de Fick

Généralement, le transport de gaz est étudié à travers un film mince (Figure 20). De ce fait, la diffusion est privilégiée dans l'épaisseur du film qui est largement plus faible que les deux autres dimensions du film. Ainsi, la seconde loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

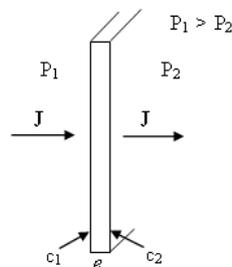
Équation 7 : Équation 2 dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle

Figure 20: diffusion unidirectionnelle dans un film polymère mince

En régime stationnaire, le flux à travers la membrane est constant. Si on considère le transport à travers une membrane d'épaisseur e soumise à un gradient de concentration et une variation linéaire de la concentration dans l'épaisseur du film, le coefficient de diffusion peut être exprimé de la façon suivante :

$$J = -D \frac{(c_2 - c_1)}{e} = D \frac{(c_1 - c_2)}{e}$$

Équation 8

Avec : c_1 : concentration de l'espèce diffusante sur la face amont du film
 c_2 : concentration de l'espèce diffusante sur la face aval du film
 e : épaisseur de la membrane

A.2.1.2 - Coefficient de Perméabilité (Pe)

La notion de perméabilité gazeuse décrit le flux de gaz qui traverse une membrane soumise à un gradient de pression dans le régime stationnaire.

Le coefficient de perméabilité Pe est relié au flux de gaz traversant la membrane, au gradient de pression ($P_1 - P_2$) de part et d'autre de la membrane et à l'épaisseur e de la membrane selon la relation suivante :

$$Pe = \frac{eJ}{P_1 - P_2}$$

Équation 9: Définition du coefficient de perméabilité

Le coefficient de perméabilité ne dépend pas de l'épaisseur du film traversé sous réserve de la non modification de sa morphologie quelle que soit son épaisseur. C'est une grandeur intrinsèque au matériau considéré qui dépend de la nature du polymère.

Il existe plusieurs unités de perméabilité différentes dont la plus couramment utilisée est le

Barrer :

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \cdot \text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}_{Hg}}$$

A.2.1.3 - Coefficient de solubilité (S)

S désigne le coefficient de solubilité et témoigne de l'affinité chimique de l'espèce diffusante pour le substrat. Ce coefficient relie la concentration c d'espèces diffusantes sorbées par le polymère à la pression P .

$$c = SP$$

Équation 10: Définition du coefficient de solubilité

La solubilité s'exprime en $\frac{cm^3_{STP}}{cm^3_{polym} \cdot cm_{Hg}}$.

Le tracé de c en fonction de P définit l'isotherme de sorption. Dans les polymères, cinq types de mécanismes de dissolution sont généralement rencontrés selon les interactions existantes entre les molécules diffusantes et le matériau [65]. Ces modèles de sorption sont représentés et explicités ci-après :

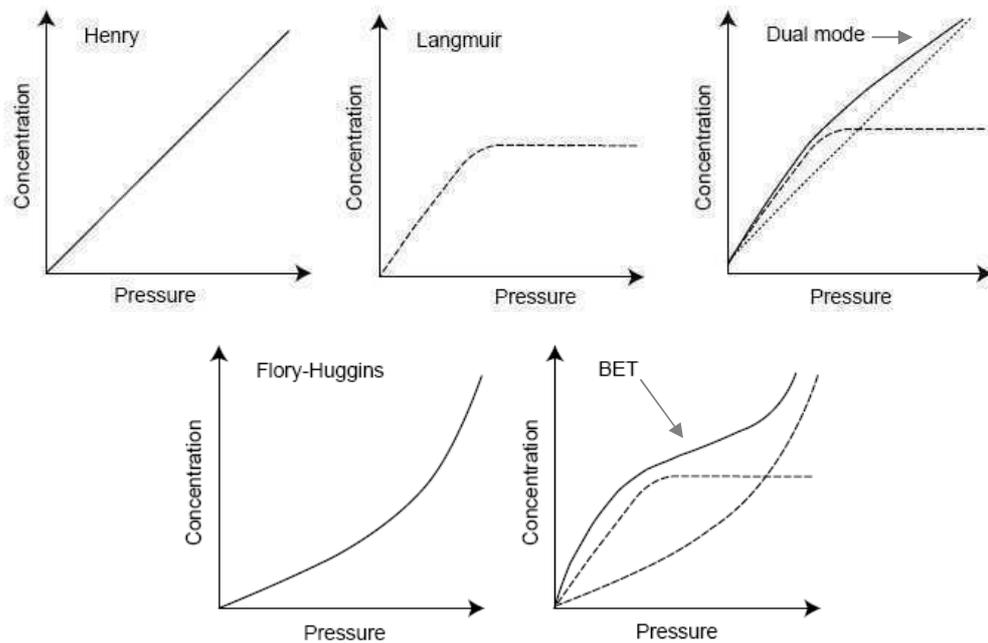


Figure 21: Isothermes de sorption dans les polymères

- **Isotherme de Henry (ou type BET 1)**

Dans ce cas, la sorption du pénétrant se fait de manière aléatoire dans la matrice car les interactions pénétrant-polymère ou pénétrant-pénétrant sont faibles. Il existe une relation linéaire entre la concentration en espèce diffusante et la pression. La solubilité S est donc égale à la pente de la droite qui est notée K_H (coefficient de Henry).

$$C = K_H \cdot P$$

Équation 11: Isotherme de Henry

- **Isotherme de Langmuir**

Ce modèle correspond à la prédominance des interactions pénétrant-polymère. La sorption des molécules diffusantes s'effectue sur des sites spécifiques. Lorsque tous les sites sont occupés, l'isotherme de Langmuir présente un plateau.

$$C = \frac{C_L b P}{1 + b P}$$

Équation 12: Isotherme de Langmuir

Avec C_L : constante de saturation des sites
 b : constante d'affinité du gaz pour les sites de Langmuir

- **Isotherme « double mode » de sorption**

Dans ce cas, la concentration totale en molécules sorbées correspond à la combinaison des deux modèles cités précédemment : Henry et Langmuir.

La concentration en espèce diffusante en fonction de la pression est donnée par l'équation suivante :

$$C = k_H P + \frac{C_L b P}{1 + b P}$$

Équation 13: Isotherme « double mode »

Ce modèle est proposé pour décrire la sorption des gaz dans les polymères vitreux [66] et n'est pas adapté à la description de phénomènes de plastification.

- **Isotherme de Flory- Huggins (ou type BET 3)**

Les interactions pénétrant-pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant-polymère. Par ailleurs, le polymère possède une certaine capacité de gonflement. Pour ce mode de sorption, le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression.

$$\ln \frac{P}{P^0} = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2$$

Équation 14: Isotherme de Flory-Huggins

avec P^0 : Pression de vapeur saturante,
 ϕ : Fraction volumique de pénétrant dans le polymère,
 χ = Paramètre d'interaction de Flory- Huggins.

Cette isotherme peut être utilisée pour décrire la sorption de vapeurs organiques dans des polymères caoutchoutiques [67].

- **Isotherme de type BET 2**

Cette isotherme résulte de l'additivité des modèles de Langmuir et de Flory- Huggins. Dans ce cas, les interactions pénétrant-polymère sont fortes et la matrice doit présenter des sites de sorption spécifiques. Cette forme d'isotherme représente, en général, assez bien la sorption de vapeur d'eau dans les polymères hydrophiles [68, 69].

Plusieurs modèles dont les modèles regroupés dans le Tableau 3 ont été proposés pour décrire cette forme d'isotherme.

Modèle	Équation
BET [70]	$M(a) = \frac{a_m c_p a}{(1-a)(1-a+c_p a)}$
BET modifié [70]	$M(a) = \frac{(a_m c_p a) (1 - (n+1)a^n + n a^{n+1})}{(1-a) (1 + (c_p - 1)a - c_p a^{n+1})}$
GAB [71, 72]	$M(a) = \frac{a_m c_{pGAB} k a}{1 - k a} \frac{1}{1 + (c_{GAB} - 1) k a}$

Tableau 3: Modèles proposés pour décrire l'isotherme de type BET II pour une sorption d'eau

Avec : a : activité de l'eau

$M(a)$: gain de masse

a_m : quantité d'eau nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'adsorption

c_p : constante du modèle

n : nombre de couches d'eau

c_{GAB} : constante de Guggenheim

k : facteur correctif

A.2.2 - Relation Solubilité- Diffusion- Perméabilité

Dans le cas d'un processus Fickien, le flux de gaz traversant un film mince s'exprime de la façon suivante :

$$J = DS \left(\frac{P_1 - P_2}{e} \right)$$

Équation 15

D'après l'expression du coefficient de perméabilité définie par l'Équation 9, ce coefficient peut s'exprimer en fonction des coefficients de diffusion et de solubilité.

$$Pe = D.S$$

Équation 16: Relation entre les trois coefficients de transport de gaz Pe, D, S

Cependant, les lois de Fick ne peuvent décrire correctement le transport d'un gaz au travers d'une membrane si le coefficient de diffusion dépend du temps. Le processus de diffusion devient anormal et la variation de ce coefficient s'écrit :

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\partial D_i}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + \alpha(D_e - D)$$

Équation 17: Diffusion anormale

Avec D_i : coefficient de diffusion instantanée

D_e : coefficient de diffusion à l'équilibre

α : coefficient qui dépend du couple gaz/polymère.

La diffusion anormale intervient lorsque se produit un gonflement de la face amont au contact des molécules de perméant et que la concentration de molécules diffusantes ne varie pas de façon continue au sein du film. Des tensions internes apparaissent à l'interface de la région amont « gonflée » et de la région aval « sèche », liées à la force de compression exercée par la partie « gonflée » sur la zone « sèche ». Ces tensions induisent un front de relaxation, qui progresse dans l'épaisseur de la membrane. Le coefficient de diffusion de la région « gonflée » est largement supérieur à celui de la région « sèche ». Ainsi, il existe une discontinuité de concentrations de soluté et de coefficients de diffusion au niveau du front de relaxation (Figure 22).

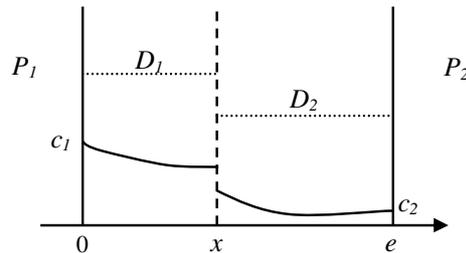


Figure 22: Diffusion anormale

Dans ce cas, il devient impossible d'exprimer D à partir des lois de Fick et la relation $Pe = D.S$ n'est plus vérifiée. Il faut alors considérer d'autres modèles cinétiques, faisant intervenir des modes d'interactions entre les gaz et le polymère, plus complexes que ceux basés sur les lois de Fick.

A.2.3 - Paramètres influençant le transport des gaz

La perméabilité résulte, pour un transport fickien, de la solubilité et de la diffusion. La solubilité dépend principalement de la température critique du gaz (T_c : température au dessus de laquelle le gaz ne peut plus être liquéfié par compression). La solubilité est plus importante lorsque la température critique du soluté est élevée (Tableau 4).

	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
Température critique (°C)	-267,9	-240	-146,9	-118,6	-82,7	31,1

Tableau 4: Température critique des différents gaz

Lorsque la solubilité d'une espèce est grande, un phénomène de plastification peut avoir lieu. La concentration en espèce dissoute est suffisamment importante pour rompre les interactions entre chaînes macromoléculaires et augmenter les volumes libres dans le polymère. Ainsi la molécule diffusante a davantage d'opportunités pour exécuter un saut de diffusion. Ce phénomène intervient, pour les gaz les plus fréquemment rencontrés, seulement à pression élevée. Cependant des phénomènes de plastification des polymères à structure polaire avec l'eau peuvent avoir lieu à des pressions faibles.

En règle générale, lorsque les interactions polymères/molécules diffusantes sont faibles, le coefficient de diffusion est lié à la taille de la molécule diffusante mise en comparaison avec la quantité et la taille des volumes libres, ainsi que la mobilité moléculaire du polymère. Une molécule volumineuse nécessitera un vide de taille plus importante ou une mobilité des chaînes polymères plus grande pour diffuser. Le Tableau 5 donne les diamètres cinétiques des gaz couramment rencontrés :

	H ₂	He	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄
Diamètre cinétique (Å)	2,34	2,65	2,92	3,23	3,64	3,8

Tableau 5: Taille des différents gaz [73, 74]

A.2.4 - Propriétés de transport des matériaux biphasés

Les lois décrites précédemment concernent les mécanismes de transport dans des membranes polymères denses. À présent, nous allons décrire les lois permettant d'explicitier les phénomènes de transport dans les matériaux biphasés.

Après une description générale du transport dans les matériaux biphasés, nous traiterons essentiellement le cas des matériaux constitués d'une phase continue perméable dans laquelle sont dispersées des entités imperméables. Les composites, ainsi que les nanocomposites et les polymères semi-cristallins correspondent à cette définition. Des modèles de prédiction des

propriétés de transport ont été développés pour ces matériaux biphasés. Dans ces modèles, la perméabilité du matériau biphasé dépend de la perméabilité de la phase continue, de la fraction volumique en espèce imperméable, ainsi que du facteur de forme des charges si celles-ci ne sont pas sphériques. Ces relations tiennent compte du principe de tortuosité.

A.2.4.1 - Modèles définis pour des composites à charges sphériques

Plusieurs modèles ont été développés afin de prédire la perméabilité d'un matériau constitué d'une phase continue de perméabilité Pe_c et d'une phase dispersée nodulaire de perméabilité Pe_d . Pour cela, il est généralement considéré que le mécanisme de transport est Fickien et que les propriétés de la phase continue n'évoluent pas avec l'ajout de la phase nodulaire. La loi de Maxwell, initialement développée pour calculer la conductivité électrique dans les matériaux composites, décrit la perméabilité aux gaz d'un tel matériau biphasé [75]:

$$\frac{Pe}{Pe_c} - 1 = 3\phi_d \left(\frac{(Pe_d / Pe_c) + 2}{(Pe_d / Pe_c) - 1} - \phi_d \right)^{-1}$$

Équation 18 : Loi générale de Maxwell

Avec : Pe : perméabilité du matériau biphasé

Pe_c : perméabilité de la phase continue

Pe_d : perméabilité de la phase dispersée

ϕ_d : fraction volumique de la phase dispersée

Bruggeman [66] a également proposé un modèle pour décrire la perméabilité de ce type de matériaux biphasés:

$$(1 - \phi_d) = \left(\frac{Pe_d - Pe}{Pe_d - Pe_c} \right) \left(\frac{Pe_c}{Pe} \right)^{1/3}$$

Équation 19 : Loi de Bruggeman

Ce modèle a été initialement développé pour prédire la constante diélectrique des composites et a été adapté à la perméabilité dans les composites.

Dans le cas d'une phase dispersée nodulaire imperméable, Pe_d devient nulle, et les lois de Maxwell et de Bruggeman peuvent être simplifiées.

$$\frac{Pe}{Pe_c} = \frac{1-\phi_d}{1+\frac{\phi_d}{2}} \quad \left(\frac{Pe}{Pe_c} \right)^{2/3} = (1-\phi_d)$$

Équation 20 = lois de Maxwell et de Bruggeman simplifiées

Si l'on compare l'évolution de la perméabilité relative, rapport de Pe sur Pe_c , en fonction de la fraction volumique de la phase imperméable dispersée, et ceci pour les deux modèles simplifiés (Équation 20), on observe que les prédictions de ces modèles sont très proches lorsque le taux volumique de charges est inférieur à 0.3 (Figure 23). Puisque dans nos études nous nous limiterons à ce taux de charges, nous utiliserons seulement le modèle de Maxwell. En effet celui-ci est le plus largement utilisé dans la littérature pour calculer la perméabilité des composites et des mélanges de polymères [76-78].

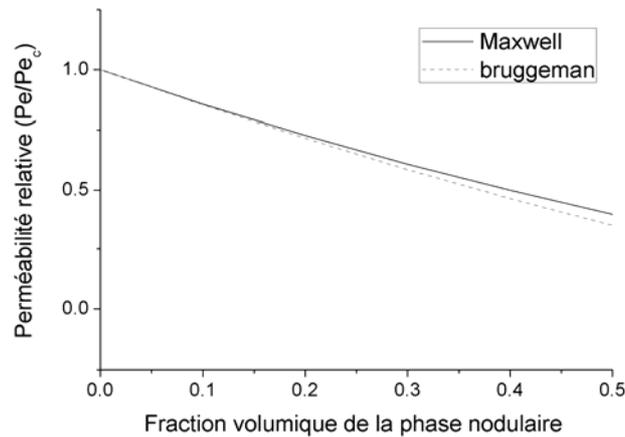


Figure 23 : Perméabilité relative calculée selon les modèles de Maxwell et Bruggeman simplifiés en fonction de la fraction volumique de phase imperméable dispersée

Une autre démonstration peut être développée pour exprimer la perméabilité d'un matériau biphasé pour lequel la phase dispersée est imperméable. Si l'on considère que le transport reste Fickien dans le composite, il est possible d'appliquer l'Équation 16.

$$Pe = D \times S$$

Équation 16

La phase dispersée étant imperméable, la solubilité du composite peut être exprimée selon l'Équation 21.

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

Équation 21

Avec : S_0 : coefficient de solubilité du polymère de référence
 S : coefficient de solubilité du composite
 ϕ_d : fraction volumique d'éléments imperméables

Par ailleurs, la notion de tortuosité peut être introduite pour ces systèmes. En effet, la présence d'éléments imperméables est un obstacle à la diffusion du gaz. Le gaz doit les contourner et son trajet est allongé par un effet de tortuosité, la diffusion est ainsi ralentie.

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

Équation 22

Avec : D_0 : coefficient de diffusion dans le polymère de référence
 D : coefficient de diffusion dans le composite
 τ : facteur de tortuosité

Si l'on applique l'égalité $Pe=DS$ au composite, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{(1-\phi_d)}{\tau}$$

Équation 23

Pe : la perméabilité du composite
 Pe_0 : la perméabilité du polymère de référence

En comparant cette équation à l'équation de Maxwell simplifiée, on déduit que la tortuosité peut être exprimée de la façon suivante :

$$\tau = 1 + \frac{\phi_d}{2}$$

Équation 24

Il est à noter que les modèles de Maxwell et Bruggeman développés pour des systèmes contenant des sphères tiennent simplement compte de la fraction volumique de la phase dispersée puisque le facteur de forme des charges est alors égal à 1 (cas d'une sphère). Or la tortuosité du gaz dans le matériau dépend du facteur de forme des charges et par conséquent son influence sur la perméabilité peut changer. Ainsi, il existe d'autres modèles dans lesquels la géométrie et le facteur de forme des charges imperméables sont pris en compte (Tableau 6).

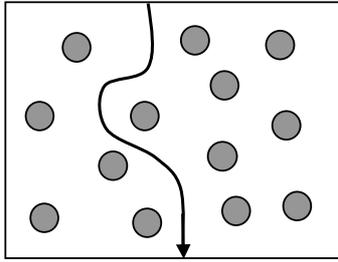
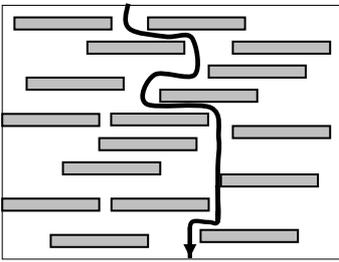
	Dispersion homogène de sphères	Dispersion homogène de feuillets
Schéma		
Facteur de forme α	1	L/d (largeur/épaisseur) α
Pe/Pe _c	$\frac{1-\phi_d}{1+\frac{\phi_d}{2}}$ <i>Loi de Maxwell</i>	$\frac{1-\phi_d}{1+\frac{\alpha\phi_d}{2}}$ <i>Loi de Nielsen</i>

Tableau 6 : Notion de tortuosité dans des matrices contenant des charges sphériques ou plaquettaires et exemple de lois géométriques associées

En résumé, l'introduction d'éléments imperméables dans un polymère doit conduire à une réduction de perméabilité dépendant directement de la quantité volumique d'entités imperméables introduites et de la tortuosité engendrée. Cela est vrai seulement si les caractéristiques physicochimiques de la matrice restent similaires et si l'interface éléments imperméables/matrice est correcte. Ainsi les modèles basés simplement sur une approche géométrique possèdent certaines limites.

- **Les limites des approches géométriques et du modèle de Maxwell**

Il est important de bien voir que l'ensemble des lois basées sur une approche purement géométrique, telle que la loi de Maxwell, possèdent certaines limites. Elles ne tiennent pas compte d'une éventuelle modification morphologique de la matrice en présence de charges et considèrent que les propriétés de transport à l'interface charge/matrice sont identiques à celles de la matrice. Ainsi, plusieurs paramètres peuvent expliquer les déviations de comportement à ces lois :

1. Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'ajout de charges peut comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent entraîner une modification de la morphologie

cristalline telle qu'un changement de phase cristalline ou une variation des tailles de cristaux. Or les régions cristallines dans un polymère sont considérées comme imperméables et une modification de la morphologie cristalline du polymère peut engendrer des modifications dans les propriétés finales. De plus, l'ajout de charges peut avoir un effet nucléant ou au contraire limiter la cristallisation de la matrice. Certaines études ont déjà mis en évidence que tous ces changements peuvent entraîner une modification des propriétés de transport des matériaux biphasés. Ainsi *Olivier et al* [79], ont observé pour des composites polyamide 6/ α -ZrP (charge lamellaire) que l'introduction de ces charges favorisait la formation de lamelles cristallines de type γ ainsi qu'une orientation de ces lamelles cristallines. Les auteurs ont montré que la modification de la morphologie cristalline du polyamide entraînait un changement des propriétés barrière du matériau. Dans le paragraphe A.2.4.2, seront décrits de façon plus détaillée les modèles permettant de prendre en compte la phase cristalline dans le calcul de perméabilité d'un polymère semi-cristallin.

2. L'interface charge/polymère peut également influencer les propriétés de transport du composite. En effet, s'il existe des interactions charges/polymères fortes, la diffusion du gaz sera ralentie aux interfaces et par conséquent la perméabilité sera diminuée. Dans le cas de très faibles interactions charges/matrice, la diffusion du gaz aux interfaces sera accélérée. *Gain et al* [80], ont mis en évidence l'importance de ces forces d'interactions charges/matrices sur la perméabilité de composites poly(ϵ -caprolactone)/montmorillonite. Ainsi la modification de montmorillonite (MMT) permettant la polymérisation in situ de chaînes poly(ϵ -caprolactone) à partir des charges permet d'obtenir des propriétés barrières supérieures à celles obtenues par mélange en voie fondu de ces mêmes charges avec la PCL. L'ajout de compatibilisant peut également modifier les interactions charges/matrices et par conséquent, les propriétés de transport des matériaux biphasés, comme l'a montré une étude de *Picard et al* [81] portant sur la perméabilité aux gaz de composites PE/compatibilisant/montmorillonite. Les auteurs observent que la perméabilité dépend bien plus des interactions développées aux interfaces que de la morphologie des nanocomposites. Ainsi la diminution de perméabilité la plus élevée n'est pas observée pour des charges MMT exfoliées mais pour des charges intercalées mais capables de développer des interactions plus fortes avec la matrice.

3. Dans le cas du modèle de Maxwell, la loi ne prend pas en compte la taille des sphères dispersées. Il est implicitement supposé que la fraction volumique de charges est le seul paramètre déterminant et que la tortuosité reste identique, que les sphères soient petites ou grosses. Or avec la multiplication du nombre d'interface lorsque la taille des charges diminue, la perméabilité pourrait être modifiée.

Le schéma, de la Figure 24 résume les propos développés dans ce paragraphe et les différentes tendances qui en découlent. On y a représenté l'évolution de la perméabilité relative d'un matériau biphasé (phase continue perméable et phase dispersée nodulaire imperméable), en fonction du taux volumique de charges, calculée selon la loi de Maxwell. Les tendances liées aux cas limites de ce modèle sont également indiquées.

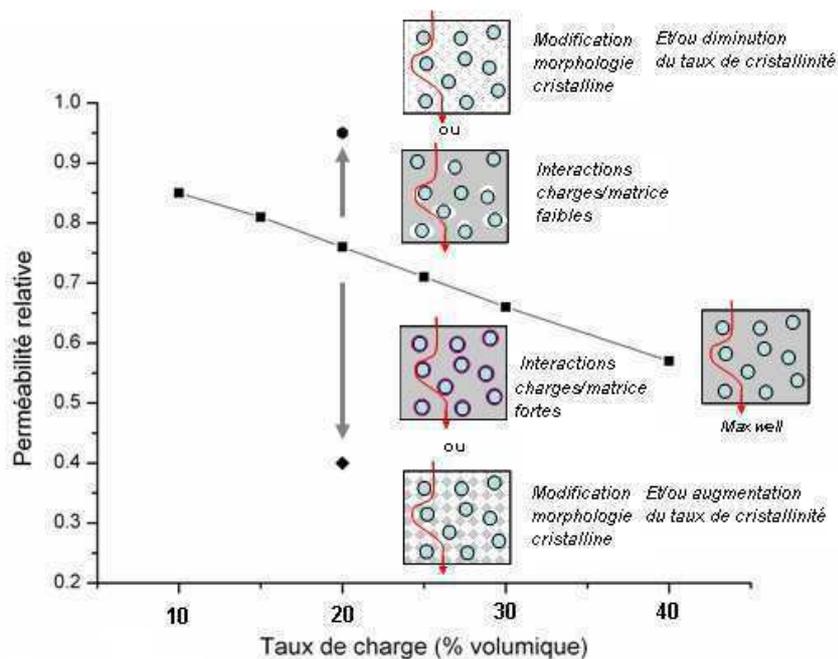


Figure 24 : Schéma représentant les limites du modèle de Maxwell

A.2.4.2 - Notion de tortuosité appliquée aux polymères semi-cristallins

La plupart des modèles considèrent les polymères semi-cristallins comme des systèmes biphasés, les zones cristallines étant considérées comme imperméables aux petites molécules.

La sorption, ainsi que la diffusion des gaz ont lieu exclusivement dans la zone amorphe. Dans ce cas, les propriétés de transport vont être influencées par les conditions de mise en forme du matériau (vitesse de refroidissement et étirage), qui conditionnent le taux de cristallinité et l'orientation des cristallites.

Peterlin [82] a proposé un modèle pour les échantillons isotropes où les sphérolites sont assimilés à des sphères imperméables. Avec cette hypothèse, la loi de Maxwell peut également être considérée. Elle permet alors de relier directement la perméabilité relative à la fraction volumique de la phase cristalline.

Michaëls et Bixler [83] ont proposé une approche assez similaire. Ils considèrent que la phase cristalline va entraîner une réduction du coefficient de diffusion liée à la tortuosité induite dans le système. En effet, le chemin de diffusion du gaz est allongé du fait de la nécessité de contournement des cristallites imperméables. Par ailleurs, ce modèle considère que la mobilité des chaînes amorphes au voisinage des zones cristallines peut être modifiée.

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta}$$

Équation 25 : Modèle de Michaëls et Bixler décrivant la diffusion dans un polymère semi-cristallin

Avec : D_a : coefficient de diffusion de la phase amorphe
 τ : facteur de tortuosité
 β : facteur d'immobilisation des chaînes, qui traduit la réduction de la mobilité des chaînes amorphes

Michaëls et Bixler [82] ont obtenu pour un système polyéthylène/hélium, un facteur de tortuosité suivant une loi de puissance $\tau = \phi_a^{-n}$ avec ϕ_a la fraction volumique de phase amorphe et n compris entre 1 et 2 pour des polymères non orientés. Dans ce cas, le facteur β est égal à 1.

Les modèles présentés ci-dessus ont été utilisés pour des polymères semi-cristallins isotropes. Lorsque le procédé de mise en œuvre induit une modification et une orientation des zones cristallines, il est nécessaire de décrire les phénomènes de transport en fonction d'autres paramètres (par exemple, le taux d'étirage). Ces modèles ne seront pas décrits ici puisque aucun effet d'étirage n'interviendra dans le procédé de mise en œuvre de nos films références et composites.

A.2.4.3- Propriétés barrières aux gaz des composites à base de carbonate de calcium

La présentation des mécanismes de transport à travers des matériaux contenant des nodules imperméables a montré que l'ajout de charges dans une matrice polymère peut améliorer les propriétés barrière aux gaz du matériau, sous réserve d'une interface charges/polymère correcte.

Dans ce paragraphe, nous présenterons les études réalisées sur les propriétés barrière aux gaz des composites à base de CaCO_3 . Ces études sont très peu nombreuses. Il est à noter que la problématique des propriétés de transport du PLA et du PVDF sera détaillée dans chacune des parties consacrées plus spécifiquement à ces matériaux.

Ainsi, *Osman et al* [84] ont réalisé une étude comparative sur la perméabilité à l'oxygène de nanocomposites PE/ CaCO_3 enrobés d'acide stéarique et de nanocomposites PE/montmorillonites modifiées en surface par des cations organiques (ammonium quaternaire portant une chaîne alkyle).

Cette étude montre que l'ajout de 3% en masse de CaCO_3 a très peu d'influence sur les propriétés barrière à l'oxygène du composite. En effet le coefficient de diffusion est à peine inférieur à celui du polymère pur. En revanche l'ajout de 3% en masse de montmorillonite, en partie exfoliée et intercalée dans la matrice, engendre une diminution conséquente du coefficient de perméabilité à l'oxygène. Selon les auteurs, les différences de perméabilité observées sont liées à la forme des charges. En effet, le carbonate de calcium est de forme sphérique donc de facteur de forme égal à 1 tandis que la montmorillonite se présente sous forme de feuillets avec un facteur de forme plus élevé (≈ 100 à 200). Or, plus le facteur de forme d'une charge sera élevé, plus elle induira un allongement du chemin de diffusion du gaz et une diminution de la perméabilité du matériau.

Enfin une étude réalisée dans notre laboratoire par *M. Bordes* [58] a montré une diminution des perméabilités aux gaz (He , H_2 , O_2 , CO_2) de 15 à 20% pour des composites PP/ CaCO_3 chargés à 10% en masse en comparaison d'un PP seul. La diminution de perméabilité ne dépendant pas de la nature du gaz, un effet de tortuosité est plutôt avancé. Cet effet n'est pas optimisé du fait d'une dispersion non unitaire des charges enrobées d'acide stéarique dans la matrice PP. Cette étude confirme que les charges CaCO_3 semblent agir comme des sphères imperméables dans la matrice polymère.

A.2.4.4 – Conclusion sur les propriétés de transport dans les matériaux biphasés

Cette dernière partie bibliographique a permis de décrire les mécanismes de transport des gaz dans les films polymères denses. Différents modèles décrivant l'évolution de perméabilité dans des matériaux biphasés ont été exposés.

Le modèle de Maxwell peut s'appliquer aux composites à charges sphériques et également aux polymères semi-cristallins. Ce modèle géométrique présente des limites car il ne tient pas compte dans le cas des composites à charges inorganiques, de certains paramètres physico-chimiques, comme l'interface charge/polymère, pourtant prépondérants dans la diminution de la perméabilité. Le modèle de Maxwell se limite également aux polymères semi-cristallins isotropes. Enfin, il ne tient pas compte de la taille des sphères dispersées mais uniquement de leur fraction volumique totale.

Les systèmes composites à base de CaCO_3 que nous allons étudier peuvent être assimilés à des systèmes biphasés à charges nodulaires imperméables. Ainsi, dans ce cas, le modèle de Maxwell est en théorie applicable. Par ailleurs, les matrices polymères associées à ces charges pouvant cristalliser, il sera intéressant de voir comment ce modèle permet de prendre en compte à la fois l'effet de la phase cristalline de la matrice organique et celui de la phase inorganique dispersée. Il sera également intéressant de voir si la fraction volumique totale de phases imperméables est suffisante pour rendre compte de la perméabilité de tels systèmes.

.

A.3 - Conclusion et problématique

Ce premier chapitre bibliographique a permis d'appréhender les différentes problématiques liées à l'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium et à l'amélioration des propriétés barrière de matériaux composites.

La présentation des carbonates de calcium a permis de pointer les problématiques qui seront liées à l'incorporation de ces charges dans une matrice polymère. En effet, ces charges possèdent une grande énergie de surface et se trouvent naturellement fortement agrégées. Or il est le plus souvent indispensable d'obtenir un bon état de dispersion des charges ainsi que de bonnes interactions charge/polymère forte pour obtenir des nanocomposites ayant des propriétés finales améliorées. Pour cela, nous avons vu que le traitement de surface du carbonate de calcium ainsi que les techniques d'élaboration des nanocomposites peuvent contribuer à l'amélioration de la dispersion et de l'interface charge/polymère. Le traitement de surface le plus usuel est le traitement de type acide stéarique. Néanmoins diverses études ont montré l'intérêt d'utiliser des traitements de surface de type alcoxysilane. Ainsi dans la suite de notre étude, il sera intéressant de tester différents types de traitement de surface afin d'en mesurer les effets réels sur les propriétés finales des composites.

L'état de l'art réalisé sur les nanocomposites à charges carbonate de calcium a montré, que l'ajout de CaCO_3 dans un polymère peut largement influencer sa morphologie cristalline, ainsi que la mobilité des chaînes macromoléculaires. L'ajout de ces charges peut également avoir une influence sur la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des matériaux. Toutes ces variations de propriétés semblent être conditionnées par la taille des entités dispersées, la qualité de la dispersion des charges, ainsi que par le traitement de surface des charges. Dans notre étude il sera intéressant d'observer l'impact de différents enrobants des CCP sur l'ensemble les propriétés citées précédemment.

Ainsi, cette partie bibliographique a permis de cerner plusieurs problématiques sur lesquelles nous allons centrer nos efforts d'analyse et de compréhension.

Tout d'abord, dans l'étude de la dispersion et des propriétés fonctionnelles, le paramètre interfacial semble être important. En effet, la génération de bonnes interactions entre la charge et la matrice semble garantir une dispersion correcte et de bonnes propriétés. Ainsi, la

combinaison d'un traitement de surface optimal avec une mise en œuvre du nanocomposite adapté sera l'enjeu majeur de ce travail pour obtenir le meilleur état de dispersion des charges. De plus, que ce soit dans le cas du polylactide ou du polyfluorure de vinilydène, il existe peu de travaux sur l'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium. Il sera donc intéressant de mettre en évidence les effets de l'incorporation des carbonates de calcium sur les propriétés fonctionnelles de ces deux polymères. Nous nous attacherons donc, à fournir une analyse fine de la microstructure des matériaux et à la corrélérer avec l'évolution des propriétés de transport des gaz.

Références bibliographiques

- [1] N. Y. Wang, Q. Y. She, H. P. Xu, Y. M. Yao, L. Q. Zhang, X. W. Qu and L. C. Zhang, *Preparation and Characterization of Nano-CaCO₃ Encapsulated with Polyacrylic and Its Application in PVC Toughness*. Journal of Applied Polymer Science 115, 1336-1346 (2010).
- [2] H. E. Miltner, G. Van Assche, A. Pozsgay, B. Pukanszky and B. Van Mele, *Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization*. Polymer 47, 826-835 (2006).
- [3] K. Cavalier, *Carbonate de calcium, additif multifonctionnel*. Techniques de l'ingénieur AM 3222, (2010).
- [4] J. P. Roman, P. Hoornaert, D. Faure, C. Biver, F. Jacquet and J. M. Martin, *Formation and Structure of Carbonate Particles in Reverse Microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science 144, 324-339 (1991).
- [5] K. Kandori, K. Konno and A. Kitahara, *Formation of Ionic Water Oil Microemulsions and Their Application in the Preparation of CaCO₃ Particles*. Journal of Colloid and Interface Science 122, 78-82 (1988).
- [6] B.Lefevre (FR), M.Lacroix (BE), K.Cavalier (FR), G.Rodary (FR), J.Pineau (FR), C.Jourquin (BE), F. Hardinghaus (DE). *Use of Barium sulfate or calcium carbonate particles in transparent polymer compositions*. [WO/2007/039625]. 12-4-2007.
- [7] Ricaud M, Cavalier K, Rosa R and Larche F. *Suspensions comprising calcium carbonate particles exhibiting a controlled state of aggregation*. PCT/EP2005/055487[WO 2006/045768 A1]. 4-5-2006.
- [8] Vogels C, Cavalier K, Sy D and Rosa R. *Procédé pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique*. [WO 03/004414 A1]. 2010. Belgique.
- [9] M. A. Osman, *Surface treatment of calcite with Fatty Acids: Structure and properties of the Organic Monolayer*. Chem Mater 14, 4408-4415 (2002).
- [10] P. Fenter and N. C. Sturchio, *Structure and growth of stearate monolayers on calcite: First results of an in situ X-ray reflectivity study*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3145-3152 (1999).
- [11] V. T. Hoang, D. T. Lam, D. V. Hoang and T. Hoang, *Facile surface modification of nanoprecipitated calcium carbonate by adsorption of sodium stearate in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects 366, 95-103 (2010).
- [12] Y. Li, Z. F. Zhao, Y. T. R. Lau, Y. Lin and C. M. Chan, *Preparation and characterization of coverage-controlled CaCO₃ nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science 345, 168-173 (2010).
- [13] E. Fekete, B. Pukanszky, A. Toth and I. Bertoti, *Surface Modification and Characterization of Particulate Mineral Fillers*. Journal of Colloid and Interface Science 135, 200-208 (1990).
- [14] T. D. Lam, T. V. Hoang, D. T. Quang and J. S. Kim, *Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites*. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 501, 87-93 (2009).
- [15] T. Ahsan and D. A. Taylor, *The influence of surface energetics of calcium carbonate minerals on mineral-polymer interaction in polyolefin composites*. Journal of Adhesion 67, 69-79 (1998).

- [16] E. Papirer, J. Schultz and C. Turchi, *Surface-Properties of A Calcium-Carbonate Filler Treated with Stearic-Acid*. *European Polymer Journal* 20, 1155-1158 (1984).
- [17] M. M. Thomas, J. A. Clouse and J. M. Longo, *Adsorption of Organic-Compounds on Carbonate Minerals .1. Model Compounds and Their Influence on Mineral Wettability*. *Chemical Geology* 109, 201-213 (1993).
- [18] N. Scherbakoff and H. Ishida, *Study of the Role of Silane-treated Filler on the Compatibility of Polypropylene/Polystyrene Blends at Different Ratios*. *The Journal of Adhesion* 64, 203-228 (1997).
- [19] D. J. Zhang, L. F. Zhang, Z. C. Xiong, W. Bai and C. D. Xiong, *Preparation and characterization of biodegradable poly(d,l-lactide) and surface-modified bioactive glass composites as bone repair materials*. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 20, 1971-1978 (2009).
- [20] R. N. Rethon, *Mineral fillers in thermoplastics: Filler manufacture and characterisation*, pp. 67-107, SPRINGER-VERLAG BERLIN, BERLIN 1999.
- [21] Z. Demjen, B. Pukanszky, E. Foldes and J. Nagy, *Interaction of silane coupling agents with CaCO₃*. *Journal of Colloid and Interface Science* 190, 427-436 (1997).
- [22] S. Blagojevic, *Silane pre-treatment of calcium carbonate nanofillers for polyurethane composites*. *e-polymers no.036*, (2004).
- [23] H. Ishida and J. D. Miller, *Substrate Effects on the Chemisorbed and Physisorbed Layers of Methacryl Silane Modified Particulate Minerals*. *Macromolecules* 17, 1659-1666 (1984).
- [24] Z. Demjen and B. Pukanszky, *Effect of surface coverage of silane treated CaCO₃ on the tensile properties of polypropylene composites*. *Polymer Composites* 18, 741-747 (1997).
- [25] Z. Demjen, B. Pukanszky and J. Nagy, *Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene*. *Polymer* 40, 1763-1773 (1999).
- [26] G. Goujon and B. Mutaftschiev, *Crystallinity and Stoichiometry of Calcite Surface*. *Journal of Colloid and Interface Science* 57, 148-161 (1976).
- [27] H. Ishida and J. D. Miller, *Cyclization of Methacrylate Functional Silane on Particulate Clay*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 23, 2227-2242 (1985).
- [28] H. Ishida and J. D. Miller, *Substrate Effects on the Chemisorbed and Physisorbed Layers of Methacryl Silane Modified Particulate Minerals*. *Macromolecules* 17, 1659-1666 (1984).
- [29] R. Doufnoune, N. Haddaoui and F. Riahi, *Elaboration and Characterization of an Organic/Inorganic Hybrid Material: Effect of the Interface on the Mechanical and Thermal Behavior of PP/CaCO₃ Composite*. *International Journal of Polymeric Materials* 55, 815-835 (2006).
- [30] R. Doufnoune, N. Haddaoui and F. Riahi, *Effects of Coupling Agents on the Tensile Properties of Calcium Carbonate Filled LDPE Compatibilized with Maleic Anhydride-g-LDPE (Part I)*. *International Journal of Polymeric Materials* 57, 295-318 (2008).
- [31] J. Yu, J. Yu, Z. X. Guo and Y. F. Gao, *Preparation of CaCO₃/polystyrene inorganic/organic composite nanoparticles*. *Macromolecular Rapid Communications* 22, 1261-1264 (2001).
- [32] L. Jiang, K. Pan and Y. Dan, *Synthesis and characterization of well-defined poly(methyl methacrylate)/CaCO₃/SiO₂ three-component composite particles via reverse atom transfer radical polymerization*. *Colloid and Polymer Science* 285, 65-74 (2006).
- [33] H. Bala, Y. S. Zhang, H. B. Ynag, C. Y. Wang, M. G. Li, X. T. Lv and Z. C. Wang, *Preparation and characteristics of calcium carbonate/silica nanoparticles with core-shell structure*. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 294, 8-13 (2007).

- [34] D. S. Kim and C. K. Lee, *Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid*. Applied Surface Science 202, 15-23 (2002).
- [35] C. M. Chan, J. S. Wu, J. X. Li and Y. K. Cheung, *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites*. Polymer 43, 2981-2992 (2002).
- [36] G. Jiang and H. X. Huang, *Microstructure and Rheologic Development of Polypropylene/Nano-CaCO₃ Composites along Twin-Screw Extruder*. Journal of Applied Polymer Science 114, 1687-1693 (2009).
- [37] S. Mishra, S. H. Sonawane and R. P. Singh, *Studies on characterization of nano CaCO₃ prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO₃ composites*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 43, 107-113 (2005).
- [38] Q. X. Zhang, Z. Z. Yu, X. L. Xie and Y. W. Mai, *Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier*. Polymer 45, 5985-5994 (2004).
- [39] W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huetink and R. J. Gaymans, *Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles*. Polymer 44, 261-275 (2003).
- [40] Z. Lin, Z. Z. Huang, Y. Zhang, K. C. Mai and H. M. Zeng, *Crystallization and melting behavior of nano-CaCO₃/polypropylene composites modified by acrylic acid*. Journal of Applied Polymer Science 91, 2443-2453 (2004).
- [41] A. Tabtiang and R. A. Venables, *Effect of coagent in reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene*. Plastics Rubber and Composites 28, 11-19 (1999).
- [42] M. Avella, M. E. Errico, S. Martelli and E. Martuscelli, *Preparation methodologies of polymer matrix nanocomposites*. Applied Organometallic Chemistry 15, 435-439 (2001).
- [43] M. Avella, M. E. Errico and E. Martuscelli, *Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process*. Nano Letters 1, 213-217 (2001).
- [44] Q. A. Xi, C. F. Zhao, J. Z. Yuan and S. Y. Cheng, *The effects of polymer-nanofiller interactions on the dynamical mechanical properties of PMMA/CaCO₃ composites prepared by microemulsion template*. Journal of Applied Polymer Science 91, 2739-2749 (2004).
- [45] Y. Yang, X. Z. Kong, C. Y. Kan and C. G. Sun, *Encapsulation of calcium carbonate by styrene polymerization*. Polymers for Advanced Technologies 10, 54-59 (1999).
- [46] Y. Sheng, J. Z. Zhao, B. Zhou, X. F. Ding, Y. H. Deng and Z. C. Wang, *In situ preparation of CaCO₃/polystyrene composite nanoparticles*. Materials Letters 60, 3248-3250 (2006).
- [47] C. Deshmane, Q. Yuan and R. D. K. Misra, *On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A 452-453, 592-601 (2007).
- [48] K. Scharlach and W. Kaminsky, *PE/CaCO₃-nanocomposites synthesized by in-situ polymerization*. Journal of Zhejiang University-Science A 8, 987-990 (2007).
- [49] X. L. Xie, Q. X. Liu, R. K.-Y. Li, X. P. Zhou, Q. X. Zhang, Z. Z. Yu and Y. W. Mai, *Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization*. Polymer 45, 6665-6673 (2004).
- [50] S. Y. Gu, C. Y. Zou, K. Zhou and J. Ren, *Structure-Rheology Responses of Polylactide/Calcium Carbonate Composites*. Journal of Applied Polymer Science 114, 1648-1655 (2009).
- [51] L. Jiang, J. Zhang and M. P. Wolcott, *Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms*. Polymer 48, 7632-7644 (2007).

- [52] T. Kasuga, H. Maeda, K. Kato, M. Nogami, K. i. Hata and M. Ueda, *Preparation of poly(lactic acid) composites containing calcium carbonate (vaterite)*. *Biomaterials* 24, 3247-3253 (2003).
- [53] H. S. Kim, B. H. Park, J. H. Choi and J. S. Yoon, *Mechanical properties and thermal stability of poly(L-lactide)/calcium carbonate composites*. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 3087-3092 (2008).
- [54] C. C. de, A. A. Ribeiro and C. X. Cardoso, *Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites*. *Materials Science and Engineering: B* 136, 123-128 (2007).
- [55] L. Yan, K. Wang and L. Ye, *Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings*. *Journal of Materials Science Letters* 22, 1713-1717 (2003).
- [56] X. L. Xianfeng Li. Morphology of polyvinylidene fluoride and its blend in thermally induced phase separation process. 101, 2944-2952.
- [57] L. Jiang, Y. C. Lam, K. C. Tam, T. H. Chua, G. W. Sim and L. S. Ang, *Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate*. *Polymer* 46, 243-252 (2005).
- [58] Bordes M. Elaboration de composites à base de CaCO₃ précipité. Etudes de leurs propriétés. 2005. Ref Type: Thesis/Dissertation
- [59] L. Olah, K. Filipczak, Z. Jaegermann, T. Czigany, L. Borbas, S. Sosnowski, P. Ulanski and J. M. Rosiak, *Synthesis, structural and mechanical properties of porous polymeric scaffolds for bone tissue regeneration based on neat poly(epsilon-caprolactone) calcium carbonate*. *Polymers for Advanced Technologies* 17, 889-897 (2006).
- [60] M. L. Di Lorenzo, M. E. Errico and M. Avella, *Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites*. *Journal of Materials Science* 37, 2351-2358 (2002).
- [61] A. Bezeredi, Z. Demjen and B. Pukanszky, *Fracture resistance of particulate filled polypropene - Effect of surface treatment*. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 256, 61-68 (1998).
- [62] Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Z. Wang, Z. Gui, Z. Y. Chen and W. C. Fan, *Investigation into poly(propylene)/montmorillonite/calcium carbonate nanocomposites*. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 191-197 (2004).
- [63] M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace and M. E. Errico, *Influence of CaCO₃ nanoparticles shape on thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80, 131-136 (2005).
- [64] C. Deshmane, Q. Yuan and R. D. K. Misra, *On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A* 452-453, 592-601 (2007).
- [65] Kloppfer M.H. and Flaconnèche B. Transport Properties of Gases in Polymers: bibliographic Review. 56[Oil & Gases Science Technology (IFP)], 223-244. 2001.
- [66] J. H. Petropou, *Quantitative Analysis of Gaseous Diffusion in Glassy Polymers*. *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* 8, 1797-& (1970).
- [67] I. Sobolev, J. A. Meyer, V. Stannett and M. Szwarc, *Permeation, Diffusion, and Solubility of Methyl Bromide and Isobutene in Polyethylene*. *Industrial and Engineering Chemistry* 49, 441-444 (1957).
- [68] F. Debeaufort, A. Voilley and P. Meares, *Water-Vapor Permeability and Diffusivity Through Methylcellulose Edible Films*. *Journal of Membrane Science* 91, 125-133 (1994).

- [69] L. Perrin, Q. T. Nguyen, R. Clement and J. Neel, *Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees*. *Polymer International* 39, 251-260 (1996).
- [70] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319 (1938).
- [71] Guggenheim E.A. *Application of Statistical Mechanics*. [Clarendon]. 1966.
- [72] R. B. Anderson, *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation*. *Journal of the American Chemical Society* 68, 686-691 (1946).
- [73] Kumins C.A. and Kwei T.K. *Free Volume and Other Theorie*. [Diffusion in Polymers], 107-140. 1968. c
- [74] F. Bueche, *Segmental Mobility of Polymers Near Their Glass Temperature*. *Journal of Chemical Physics* 21, 1850-1855 (1953).
- [75] S. A. Hashemifard, A. F. Ismail and T. Matsuura, *A new theoretical gas permeability model using resistance modeling for mixed matrix membrane systems*. *Journal of Membrane Science* 350, 259-268 (2010).
- [76] F. El-Tantawyl and N. A. Aal, *New gasoline and gas barrier from plasticized carbon black reinforced butyl rubber/high-density polyethylene blends*. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 1237-1247 (2006).
- [77] V. Prattipati, Y. S. Hu, S. Bandi, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer and S. Mehta, *Effect of compatibilization on the oxygen-barrier properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(m-xylylene adipamide) blends*. *Journal of Applied Polymer Science* 97, 1361-1370 (2005).
- [78] E. Espuche, M. Escoubes, J. P. Pascault and M. Taha, *Transport properties of thermoplastic/thermoset blends*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 37, 473-483 (1999).
- [79] L. Olivier, M. Sabard, R. Fulchiron, E. Espuche, L. David and A. Guiu, *Influence of alpha-ZrP fillers and process conditions on the morphology properties of filled and the gas barrier polyamide 6 films*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 46, 1734-1746 (2008).
- [80] O. Gain, E. Espuche, E. Pollet, M. Alexandre and P. Dubois, *Gas barrier properties of poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 43, 205-214 (2005).
- [81] E. Picard, A. Vermogen, J. F. Gerard and E. Espuche, *Influence of the Compatibilizer Polarity and Molar Mass on the Morphology and the Gas Barrier Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 46, 2593-2604 (2008).
- [82] A. Peterlin, *Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers*. *Journal of Macromolecular Science-Physics B* 11, 57-87 (1975).
- [83] A. S. Michaels and H. J. Bixler, *Flow of Gases Through Polyethylene*. *Journal of Polymer Science* 50, 413-& (1961).
- [84] M. A. Osman and A. Atallah, *High-density polyethylene micro- and nanocomposites: Effect of particle shape, size and surface treatment on polymer crystallinity and gas permeability*. *Macromolecular Rapid Communications* 25, 1540-1544 (2004).

Chapitre B

Matériaux et Méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux de base utilisés pour la préparation des nanocomposites, à savoir la charge carbonate de calcium précipité, le polylactide et le polyfluorure de vinylidène. Nous décrirons également les principales caractéristiques des composants ajoutés aux formulations initiales afin d'améliorer la compatibilité charge/matrice à savoir la poly- ϵ -caprolactone pour les systèmes à base de PLA et le polyméthacrylate de méthyle pour les systèmes à base de PVDF. La méthodologie de préparation des nanocomposites sera également présentée. Les diverses techniques de caractérisations structurales et fonctionnelles des matériaux composites seront enfin exposées dans la première partie de ce chapitre.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation et caractérisation des carbonates de calcium modifiés que nous avons utilisés. Nous distinguerons 2 sous familles de charges modifiées : les charges carbonate de calcium traitées par Solvay pour lesquelles nous avons caractérisé les enrobants et les propriétés qui découlent de leur utilisation. Nous détaillerons également les traitements de surface à base d'alcoxysilane que nous avons développés au laboratoire ainsi que les caractéristiques spécifiques des charges modifiées. L'ensemble de cette étude autorisera le choix des CCP en regard de chacune des matrices polymères que nous avons sélectionnées pour la préparation des composites.

<i>B.1 – Caractéristiques des produits utilisés</i>	69
B.1.1 – Carbonate de calcium précipité : composition et nomenclature	69
B.1.2 – Les matrices polymères	71
B.1.2.1 – le polylactide	71
B.1.2.2 - Le polyfluorure de vinylidène	73
B.1.3 - Polymères ou pré-polymères	74
B.1.3.1 - La poly-ε-caprolactone	74
B.1.3.2 - Le polyméthacrylate de méthyle	76
<i>B.2 – Méthodes expérimentales</i>	77
B.2.1 - Élaboration des films nanocomposites	77
B.2.1.1 - Mise en œuvre par voie fondu	77
B.2.1.2 - Mise en œuvre par voie solvant	78
B.2.2 - Méthodes de caractérisation des microstructures et des propriétés thermiques et fonctionnelles des matériaux	79
B.2.2.1 - Analyse des masses molaires et de la structure chimique	80
i - Analyse chromatographique d'exclusion stérique (SEC)	80
ii - Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	80
iii - Analyse XPS (X-Ray Photoelectron spectroscopy)	80
B.2.2.2 - Analyse morphologique	81
i - Analyse par microscopie électronique	81
ii . - Diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)	82
iii - Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	82
B.2.2.3 - Analyse thermique	85
i - Analyse thermogravimétrique	85
ii - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	86
B.2.2.4 - Analyse des propriétés de transport	87
i - Sorption à la vapeur d'eau	88
ii - Perméabilité aux gaz	89
B.2.3 – Conclusion	92
<i>B.3 - Charges carbonate de calcium précipité modifiées</i>	93
B.3.1 – Caractérisation des surfaces des charges modifiées par SOLVAY	94
B.3.1.1 - Carbonate de calcium enrobé stéarine	94
B.3.1.2 - Carbonate de calcium enrobé poly-ε-caprolactone	97
B.3.1.3 - Carbonate de calcium enrobé polyméthacrylate	98
B.3.1.4 - Carbonate de calcium enrobé silice	100
B.3.1.5 - Stabilité du traitement de surface des CCP à des tests d'extraction au soxhlet	102
B.3.1.6 - Morphologie des CCP modifiés	103
B.3.1.7 - Hydrophilie des charges carbonate de calcium en regard de leur traitement de surface	104
i - Isothermes d'adsorption	104
ii - Modélisation des isothermes d'adsorption	106
B.3.2 – Modification de CCP par des agents silanes et caractérisation des traitements de surface des charges CCP élaborées en laboratoire	108
B.3.3 - Conclusion et choix des CCP	134

B.1 – Caractéristiques des produits utilisés

B.1.1 – Carbonate de calcium précipité : composition et nomenclature

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les carbonates de calcium ayant subi des traitements de surface sont plus aptes à générer des composites avec des propriétés finales améliorées, de par l'augmentation de l'affinité charge/polymère, à condition d'un traitement de surface approprié. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'étude de CCP commerciaux ou fabriqués en laboratoire, ayant subi différents types de traitement de surface.

Toutes les études menées dans ce travail de thèse (modification de charges, préparation des nanocomposites) ont été effectuées à partir d'un même type de charge carbonate de calcium précipité. Il s'agit d'un CCP non traité de taille nanométrique, commercialisé par SOLVAY sous l'appellation SOCAL[®]31. Les principales propriétés physico-chimiques de ce produit, déterminées au cours de la thèse de K.Cavalier (1998), sont présentées dans le Tableau 1.

Variété minéralogique	Calcite
Pureté chimique	99% CaCO ₃ Mg (230ppm), Al (21ppm), Fe (17ppm)
Masse volumique*	2,713g/cm ³
Diamètre sphérique équivalent des particules**	72±4nm
Diamètre médian des agrégats***	0,85±0,05µm
Surface spécifique (BET)****	18,9m ² /g
Porosité des agrégats*****	12-13%

*masse volumique de la calcite naturelle

** déterminée par perméabilité à l'air

*** mesuré par sédiographie, sedigraph 5100, Micrometrics

**** Aire d'encombrement de la molécule d'azote à 77K prise égale à 0,162m²

*****mesuré par condensation capillaire, ASAP 2000, Micrometrics, diamètre équivalent des pores entre 20 et 1000 Å

Tableau 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du CCP non traité (SOCAL[®]31)

Nous avons déterminé le thermogramme ATG et l'isotherme d'adsorption à la vapeur d'eau de ce CCP (Figure 1).

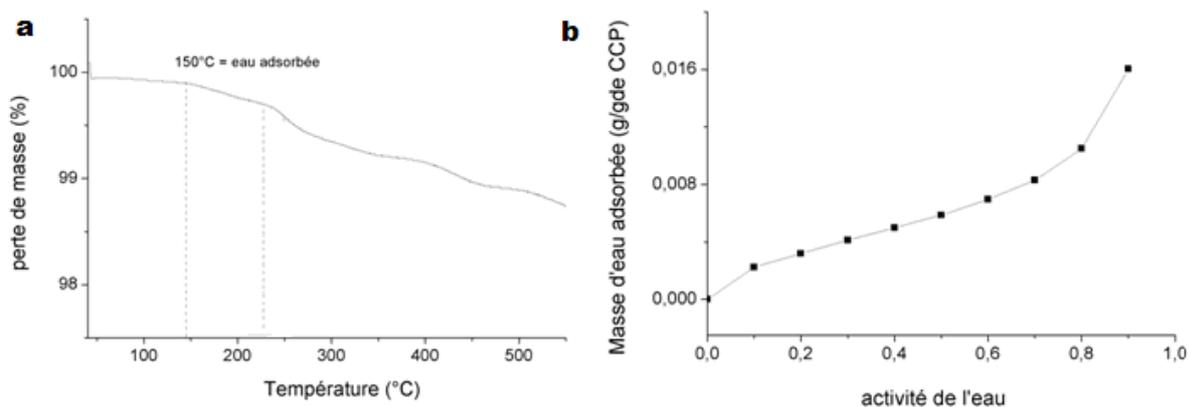


Figure 1 : (a) Thermogramme ATG et (b) isotherme d'adsorption à la vapeur d'eau (23°C) du CCP non traité (SOCAL®31)

Le thermogramme ATG montre que la perte de masse du CCP est d'environ 1.5% sur une rampe de température de 30 à 550°C à 10°C/min, sous atmosphère inerte. Aux environs de 150°C, une première perte de masse attribuée à la perte d'eau adsorbée est visible. Le CCP commence à se dégrader lentement à partir de 230°C et de façon constante jusqu'à 550°C.

L'isotherme d'adsorption est de type BET 2 avec une évolution exponentielle de la masse d'eau adsorbée en surface du CCP à haute activité. Cette allure de thermogramme témoigne des interactions fortes créées entre les premières molécules d'eau adsorbées et le CCP à basse activité (forme concave de l'isotherme à basse activité) et du caractère hydrophile marqué de la charge. Une analyse fine des phénomènes d'adsorption sur cette charge référence en comparaison des charges modifiées sera proposée dans la seconde partie de ce chapitre.

Des clichés TEM ont également été effectués sur ces charges. Les particules de CCP sont sphériques et uniformes. De plus, la surface du CCP est lisse et régulière.

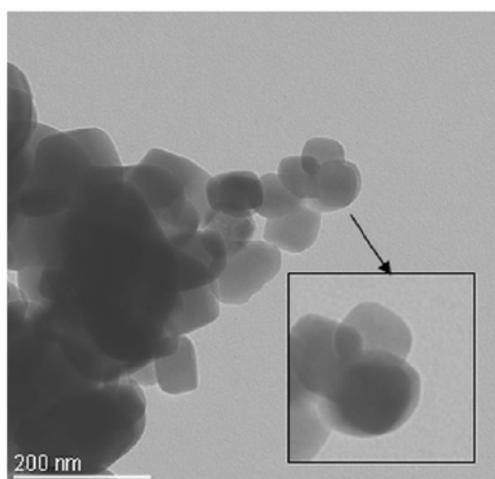


Figure 2 : Cliché TEM du CCP non traité (SOCAL®31)

B.1.2– Les matrices polymères

B.1.2.1 – le polylactide

Le PLA est un thermoplastique biosourcé (maïs, betteraves), généralement synthétisé, industriellement, par polymérisation par ouverture de cycle du monomère lactide issu de l'acide lactique (Figure 3 et Figure 4).

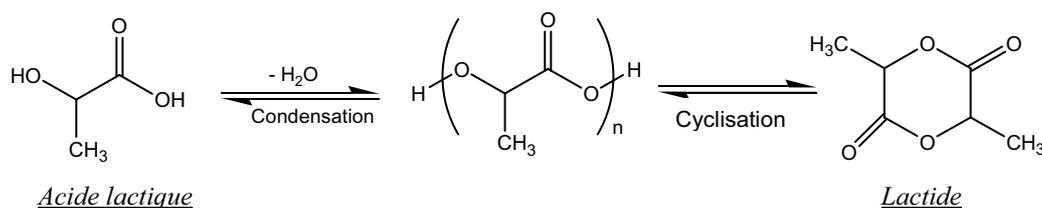


Figure 3 : Synthèse du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique

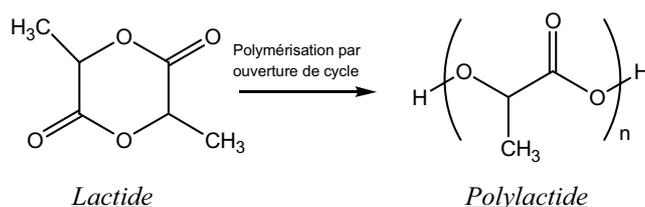


Figure 4 : Synthèse du polylactide par polymérisation par ouverture de cycle

Le lactide est un stéréoisomère, pouvant prendre trois formes possibles (L, D, meso-lactide) (Figure 5) ce qui rend l'architecture du PLA différente selon la nature et la proportion du monomère lactide. De ce fait, les propriétés physiques du PLA seront dépendantes de cette architecture.

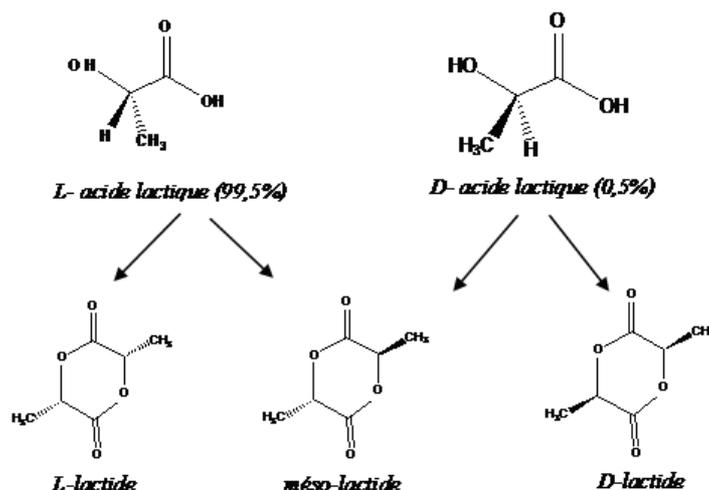


Figure 5 : Les différentes formes stéréochimiques du lactide

Le polylactide (PLA) utilisé dans cette étude, est un polymère commercial. Il s'agit d'un PLA 2002D de grade extrusion commercialisé par la société NatureWorks, USA.

Le PLA 2002D sous forme granulé a été caractérisé avant toute mise en œuvre, par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le thermogramme enregistré lors d'une montée en température à 10°C/min entre 20°C et 200°C est représenté en Figure 6, les caractéristiques obtenues à partir de ces analyses sont données dans le Tableau 2.

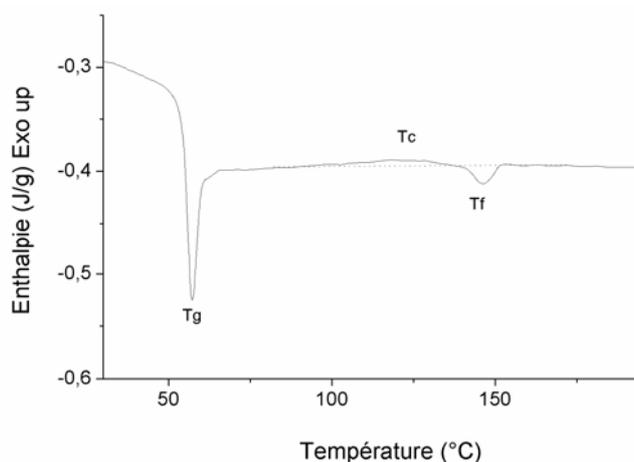


Figure 6 : Thermogramme DSC du PLA (rampe à 10°C/min de 20 à 200°C sous atmosphère inerte)

Température de transition vitreuse (T _g)	56°C
Température de fusion (T _f)	150°C

Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)*	1×10^5
Densité**	1.24

* analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

**données fournisseur

Tableau 2 : Caractéristiques du PLA 2002D

D'après l'observation des caractéristiques thermiques, on observe un pic de fusion à 150°C mais l'enthalpie de fusion de 0.7 J/g indique que ce PLA est quasiment amorphe. La T_g de ce polymère est de 56°C et au niveau de cette température est visible sur le thermogramme un phénomène endothermique. Celui-ci est associé au phénomène de vieillissement physique souvent rencontré pour le PLA. Ce phénomène sera décrit plus précisément dans le chapitre C de ce manuscrit, dédié aux études réalisées sur le PLA.

B.1.2.2 - Le polyfluorure de vinylidène

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un polymère thermoplastique semi-cristallin. Sa formule chimique générale est :

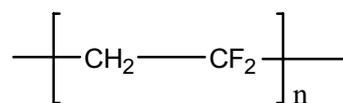


Figure 7 : Formule chimique du PVDF

Deux types de PVDF ont été utilisés pour cette étude. Ils sont tous deux commercialisés par la société SOLVAY. Il s'agit d'un PVDF Solef 1008 et Solef 1010, respectivement de faible et moyenne viscosité. En effet, nous avons vu dans la partie bibliographique que la viscosité du milieu de dispersion peut jouer un rôle sur la qualité de dispersion des charges.

Les thermogrammes DSC de ces polymères ont été déterminés (Figure 8) et les principales caractéristiques tirées de ces analyses sont regroupées dans le Tableau 3.

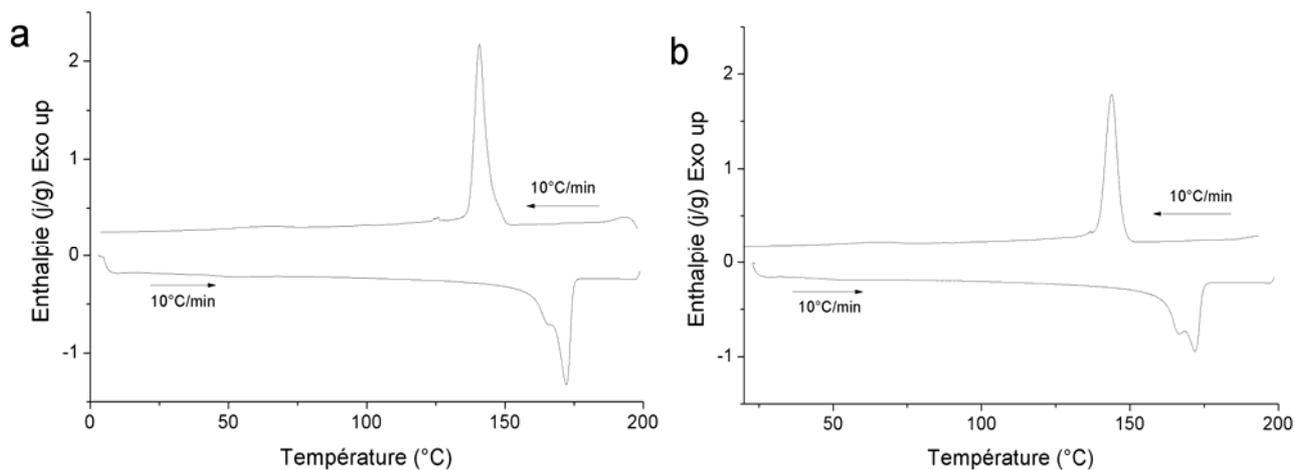


Figure 8 : Thermogrammes DSC des (a) PVDF 1008 et (b) PVDF 1010

	PVDF solef 1008	PVDF solef 1010
Température de cristallisation (T_c)	141°C	144°C
Température de fusion (T_f)	172°C	174°C
Taux de cristallinité (X_i)	53%	54%
Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)*	39×10^3	45×10^3
Densité*	1.78	1.78
MFI (230°C, 2.16 kg)*	8	2

* données du fournisseur

Tableau 3 : Caractéristiques des PVDF Solf 1008 et 1010

Le PVDF est semi-cristallin, avec un taux de cristallinité de 50% environ. La température de fusion se situe aux environs de 140°C.

B.1.3- Polymères ou pré-polymères

B.1.3.1 - La poly-ε-caprolactone

La poly- ϵ -caprolactone (PCL) est un polymère thermoplastique biodégradable synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle du monomère ϵ -caprolactone. Sa formule chimique générale est la suivante :

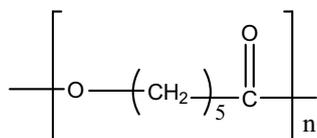


Figure 9 : Formule chimique de la PCL

Dans ce travail de thèse, deux poly- ϵ -caprolactones de masses molaires différentes ont été utilisées. D'abord, une PCL de faible masse molaire ($\overline{M}_n \approx 2000\text{g/mol}$) fournie par SOLVAY. Il s'agit de la même PCL que celle utilisée pour un enrobage de charge CCP chez SOLVAY. L'autre poly- ϵ -caprolactone utilisée dans cette étude est une PCL de plus haute masse molaire ($\overline{M}_n \approx 10000\text{g/mol}$) commercialisée par ALDRICH.

Les caractéristiques thermiques de ces composés ont été déterminées par analyse DSC et sont reportées dans le Tableau 4. Les thermogrammes DSC des deux composés sont présentés en Figure 10.

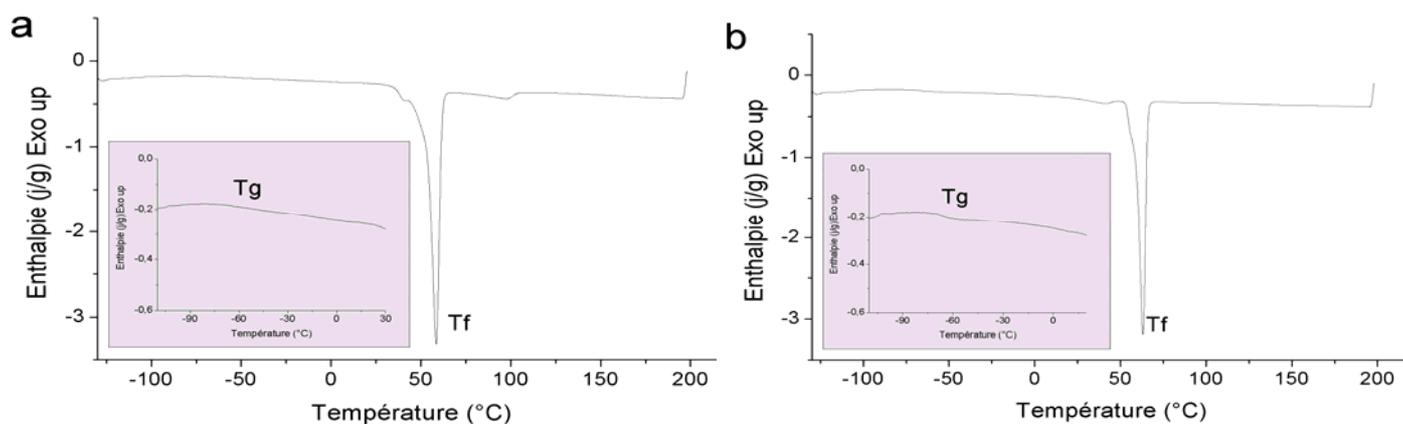


Figure 10 : Thermogrammes DSC des poly- ϵ -caprolactones à (a) 2000 et (b) 10000g/mol. Montée en température de -150°C à 200°C de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

	PCL (3000 g/mol)	PCL (10000 g/mol)
Température de transition vitreuse (T_g)	-64°C	-61°C
Température de fusion (T_f)	58°C	63°C
Enthalpie de fusion (ΔH_f)	108.5 j/g	85.9 j/g

Tableau 4 : Quelques propriétés des PCL

Dans les deux cas, la poly- ϵ -caprolactone est semi-cristalline. La température de fusion se situe aux environs de 60°C et évolue avec la masse molaire. Il en est de même pour la température de transition vitreuse, qui se situe aux environs de -60°C.

Dans le cadre de nos travaux, la poly- ϵ -caprolactone sera utilisée comme agent compatibilisant dans les systèmes composites polylactide/CCP. L'influence de la masse molaire de la PCL sera étudiée sur l'effet compatibilisant.

B.1.3.2 - Le polyméthacrylate de méthyle

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un thermoplastique synthétisé à partir du monomère méthacrylate de méthyle par polymérisation radicalaire.

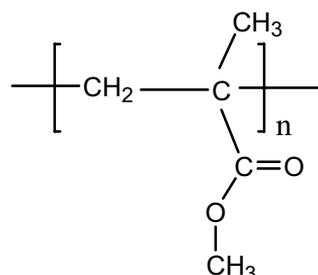


Figure 11 : Formule chimique du PMMA

Dans cette étude, le PMMA sera introduit dans les systèmes PVDF/CCP de par sa miscibilité avec le PVDF, point que nous expliciterons plus en détails dans le chapitre consacré aux composites PVDF/CCP.

Le PMMA est un polymère amorphe avec une température de transition vitreuse de 110°C. Le PMMA choisi est commercialisé par ACROS et deux masses molaires différentes ont été, là encore, initialement sélectionnées : 38000g/mol et 500000g/mol. L'effet de la masse molaire sur les propriétés des mélanges PVDF/PMMA à faibles taux de PMMA sera également observé, afin de sélectionner une matrice de référence des composites à charges CCP.

B.2 – Méthodes expérimentales

Après la présentation des matériaux utilisés dans cette étude, l'objectif de cette partie est de présenter les différentes méthodes et protocoles mis en œuvre pour la préparation des nanocomposites. Nous nous attacherons également à décrire les différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation structurale et fonctionnelle de nos matériaux.

B.2.1 - Élaboration des films nanocomposites

Deux voies de mise en œuvre des composites à base de carbonate de calcium ont été adoptées : la voie fondu et la voie solvant. Ces deux modes d'élaboration impliquent des différences sensibles en ce qui concerne la viscosité des milieux de dispersion et les cycles thermiques impliqués en cours de procédé. Il sera donc intéressant de voir les conséquences de ces voies de mise en œuvre sur l'état de dispersion des charges et sur les propriétés finales des matériaux. Les grandes lignes des procédés sont rapportées ci-dessous. Le détail des conditions opératoires dépendant du polymère hôte seront précisées dans le chapitre C pour le PLA et dans le chapitre D pour le PVDF.

B.2.1.1 - Mise en œuvre par voie fondu

Le dispositif utilisé pour la préparation des nanocomposites est une mini-extrudeuse DSM bi-vis corotative (Figure 12) qui permet de travailler à des températures comprises entre 25 et 250°C et des vitesses de rotation comprises entre 10 et 250 rpm. Cet appareil permet de travailler sur de petites quantités de mélanges (10-15g). Il est muni d'une « valve » et d'un canal de re-circulation afin de sélectionner le temps de séjour du produit dans le dispositif.

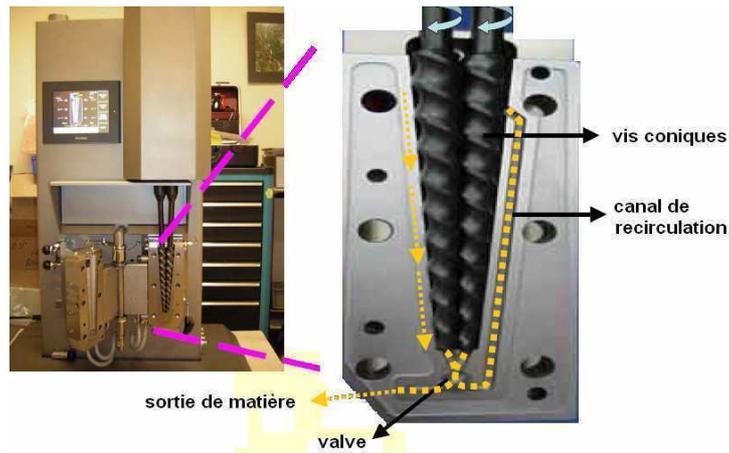


Figure 12 : Dispositif de mélange : mini-extrudeuse

Les conditions opératoires ont été optimisées pour chacun des systèmes et sont décrites de façon précise dans les chapitres C et D.

Après cette mise en œuvre, les échantillons sont conditionnés sous forme de films. En sortie d'extrudeuse, les matériaux sont donc pressés en température (200°C, 2 minutes quelle que soit la matrice polymère) afin d'obtenir des membranes d'épaisseur d'une centaine de microns. Les échantillons sont ensuite refroidis rapidement sous air comprimé pendant une dizaine de secondes.

B.2.1.2 - Mise en œuvre par voie solvant

Les matériaux ont été également élaborés par procédé cast. Le polymère est dissous dans un solvant, en parallèle une dispersion de charges est réalisée dans le même solvant. Puis la dispersion de CCP est mélangée à la solution de polymère. Plusieurs techniques ont été utilisées pour favoriser la dispersion des charges dans la solution de polymère : mécanique et sonication. Une fois le mélange effectué, la dispersion est coulée sur un support en verre afin de former après évaporation du solvant un film d'une épaisseur de 100µm.

Les conditions opératoires ont été optimisées pour les systèmes PLA/CCP et sont précisées dans le chapitre C.

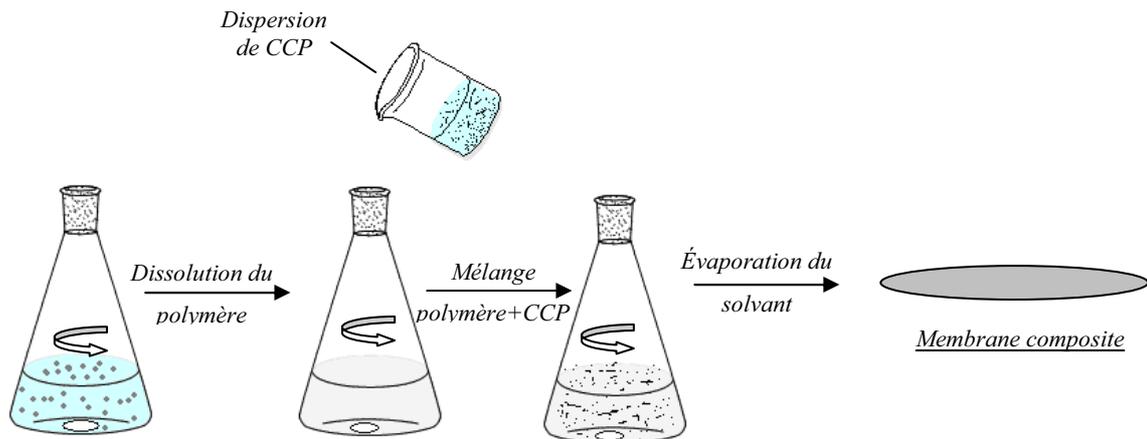


Figure 13 : Schéma descriptif de l'élaboration d'une membrane composite par procédé cast

B.2.2- Méthodes de caractérisation des microstructures et des propriétés thermiques et fonctionnelles des matériaux

Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées afin de connaître précisément la microstructure et les propriétés des matériaux élaborés.

La caractérisation des nanocomposites poursuit plusieurs objectifs :

- avoir une connaissance précise de l'état de dispersion des particules de carbonate de calcium dans le polymère : taux de charges, taille des agrégats.
- connaître la structure microcristalline des polymères (taux de cristallinité, phase cristalline...), l'impact de l'addition de carbonate de calcium sur cette structure et sur la mobilité des chaînes polymères.
- mesurer l'influence des paramètres cités ci-dessus sur les propriétés de transport aux gaz.

Les moyens d'investigation utilisés pour ces travaux répondent à ces objectifs complémentaires et sont dissociés en quatre groupes à savoir : caractérisations structurales, morphologiques, thermiques, et de transport de gaz.

B.2.2.1 - Analyse des masses molaires et de la structure chimique

i- Analyse chromatographique d'exclusion stérique (SEC)

Cette technique d'analyse est utilisée, dans le cadre de notre étude, pour mesurer les masses molaires des polymères et les distributions de masses molaires. L'objectif est de voir l'impact éventuel de la mise en œuvre des composites sur la masse molaire. Cette technique a été utilisée pour les études des nanocomposites à base de PLA. En effet, ce polymère s'avère être très sensible aux conditions de mise en œuvre. Cette technique a également été utilisée dans le cas du PVDF pour mesurer une éventuelle dégradation de ce polymère par déhydrofluoration.

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode permettant de séparer les macromolécules suivant leurs tailles. L'appareillage est composé d'une pompe Waters 510, d'une colonne PL mixed type C PolymerLab, d'une vanne d'injection Rheodyne et d'un détecteur de diffusion de lumière Mini Dawn Treos Wyatt. Des solutions de PLA sont préparées dans le chloroforme et des solutions de PVDF dans le diméthylformamide à chaud (concentration : 4mg de polymère/ml de solvant), injectées puis éluées sur la colonne PL mixed type C PolymerLab. Le détecteur par diffusion de lumière permet de mesurer les masses molaires des fractions en sortie de colonne. Les masses molaires sont déterminées par indice de réfraction.

ii - Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Des analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées pour étudier les modifications de bandes d'absorbance en fonction de la nature de l'enrobage des carbonates de calcium. L'appareil utilisé est un FT-IR 2000 de marque Nicolet. La zone d'étude s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} (mesure sur 32 scans, résolution 8 cm^{-1}). Dans le cas des poudres, les mesures ont été réalisées en mode transmission sur pastille de KBr (concentration 2mg/100mg de KBr).

iii - Analyse XPS (X-Ray Photoelectron spectroscopy)

La technique XPS permet de déterminer la composition atomique de l'extrême surface d'un échantillon (épaisseur analysée 10nm), ainsi que d'identifier la nature des liaisons chimiques présentes.

Le principe de l'analyse XPS est le suivant : la surface d'un échantillon est bombardée par un faisceau de rayon X. Les photons X sont absorbés par la matière et l'énergie transférée $h\nu$ permet d'exciter les atomes en créant des photoélectrons. L'énergie cinétique des électrons éjectés E_c est mesurée par un spectromètre.

Connaissant la loi de conservation de l'énergie, il est possible de calculer El .

$$h\nu = El + E_c,$$

Équation 1

El étant caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné et pour un environnement donné. En fixant $h\nu$ et en mesurant E_c , il est possible de remonter à El et donc à la nature de l'atome excité ainsi qu'à la nature des liaisons qu'il entretient avec ses voisins. La variation due à un environnement chimique donné est appelée déplacement chimique.

L'analyse XPS nous permet donc non seulement de distinguer et doser un élément par rapport à un autre mais également d'évaluer son environnement chimique.

Cette technique a été utilisée afin d'étudier la surface des charges carbonate de calcium modifiées. Les mesures ont été réalisées par le laboratoire d'analyse et caractérisation des surfaces et des interfaces (Ecully) à l'aide d'un spectromètre PHI Quantera SXM équipé d'une source $AlK\alpha$ monochromatique opérant à 15 kV et 4 mA.

B.2.2.2 - Analyse morphologique

Les méthodes d'analyses citées ci-dessous, ont servi à la fois à l'étude de la dispersion des charges dans les composites et pour certaines à l'analyse de la microstructure de la matrice polymère.

i- Analyse par microscopie électronique

Cette technique permet d'étudier l'état de dispersion des charges, dans les composites élaborés. Des détails morphologiques de l'ordre du micron peuvent ainsi être observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les films sont cryofracturés dans l'azote liquide et leur faciès de rupture est observé après métallisation à l'or/palladium. Dans le cas des composites à base de PVDF, les échantillons ont été surfacés au couteau de diamant afin de rendre la surface lisse. Les analyses ont été effectuées au centre d'étude des microstructures

(CE μ , université Lyon 1, France) à l'aide d'un microscope Hitachi S800 utilisé sous une tension comprise entre 10 et 15kV.

Les détails morphologiques de l'ordre du nanomètre à quelques centaines de nanomètres sont observés grâce à un microscope électronique à transmission. Les échantillons sont préalablement coupés à l'aide d'un appareil Leica EMFCS équipé d'un couteau diamant afin d'obtenir des coupes de 80nm d'épaisseur. Les échantillons sont observés grâce à un microscope Phillips CM120 (CE μ , Université Lyon 1).

ii. - Diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)

Les analyses DRX ont été réalisées grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance du centre de diffractométrie H. Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon 1. La source de rayonnement utilisée est une anode de cuivre (CuK $_{\alpha 1}$, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). La mesure se fait par pas de $0,02^\circ$ entre 4 et 50° .

La diffraction des rayons X permet d'identifier, grâce à la loi de Bragg, la nature et la structure des produits cristallins. Sur le diagramme de diffraction, l'intensité des raies et la position des pics de diffraction sont la signature d'un cristal donné.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Équation 2

Avec $2\theta_{hkl}$: angle de diffraction de la famille de plans d'indice de Miller (h,k,l)

λ : longueur d'onde du rayonnement incident

d_{hkl} : distance inter-réticulaire de la famille de plans d'indices de Miller (h,k,l)

Cette technique permet, dans le cadre de nos travaux, de mettre en évidence la modification éventuelle de la morphologie cristalline des polymères en fonction de la mise en œuvre des matériaux et du type de CCP utilisé pour former les composites.

iii- Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La morphologie cristalline des films nanocomposites a également été étudiée par la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-ray Scattering),

grâce au rayonnement synchrotron de la ligne D2AM de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble.

Le principe de la diffusion des rayons X aux petits angles est présenté par le montage en transmission de la Figure 14. Un rayonnement X incident monochromatique ($E_i=16000\pm 10\text{eV}$; $\lambda=0.7748\text{\AA}$) est utilisé pour éclairer un échantillon pendant un temps de pose de l'ordre de la seconde, positionné à une distance D ($\approx 1.5\text{ m}$) du détecteur CCD-2D (caméra de marque Ropper Scientific). Le rayonnement diffusé est donc mesuré sous la forme d'une image 16 bits, puis un regroupement radial permet d'obtenir un diagramme de diffusion moyen. Il est analysé grâce à des lois de diffusion modèles. Il traduit la microstructure de l'échantillon, c'est à dire les fluctuations de répartition de la densité électronique à des échelles de 10 à 500Å.

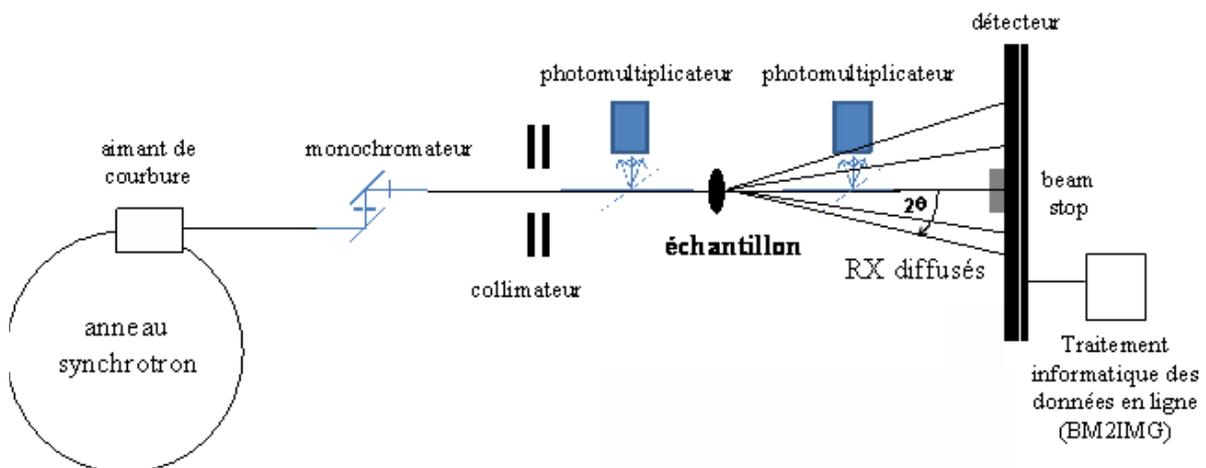


Figure 14 : Schéma expérimental de l'analyse SAXS.

L'analyse des courbes de diffusion fait intervenir la variable q , vecteur de diffusion, reliée au demi-angle de diffusion θ par l'Équation 3 :

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

Équation 3 : Vecteur de diffusion

Un étalonnage des valeurs du vecteur de diffusion est réalisé à partir d'un standard de bécénate d'argent (AgBe , $\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$). Cette molécule présente la particularité de diffracter les rayons X à des vecteurs de diffusion q bien définis ($q=0.1076\text{ \AA}^{-1}$ pour le pic (001) principal).

Une soustraction de l'intensité diffusée par une cellule vide est également réalisée pour chaque analyse. Les corrections additionnelles concernent la réponse du détecteur (flat field correction), la distorsion du réseau de fibres optiques (algorithme spécifique, nécessitant l'image en transmission d'une grille de trous sur une plaque), la soustraction de la réponse du détecteur et son électronique à un éclairage nul (dark).

L'analyse des résultats de diffusion va permettre, dans le cas des matériaux semi-cristallins, une détermination de la taille des lamelles cristallines du polymère. Dans notre étude, cette analyse a permis de discuter d'une éventuelle évolution de la taille des lamelles cristallines du polymère en présence de carbonate de calcium et en fonction du mode de mise en œuvre des nanocomposites.

Un polymère semi-cristallin à morphologie lamellaire peut être présenté schématiquement comme un ensemble d'amas orientés aléatoirement dans le matériau (Figure 15).

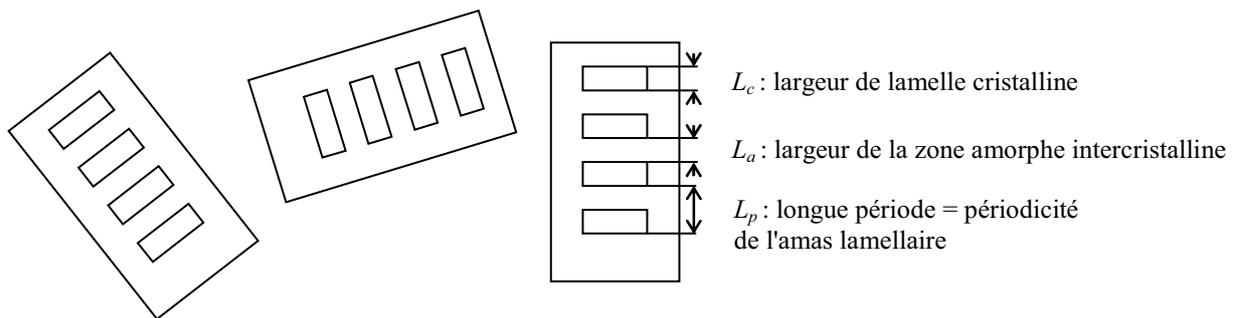


Figure 15 : Représentation schématique des amas lamellaires d'un polymère semi-cristallin

Si les amas lamellaires remplissent tout le volume de l'échantillon, les valeurs de L_a , L_c et L_p sont alors définies par les relations suivantes :

$$L_p = L_a + L_c$$

$$L_c = L_p X_c$$

$$L_p (1 - X_c) = L_a$$

Équation 4 : Définitions de L_p , L_a et L_c .

Où X_c est le taux de cristallinité volumique du matériau déterminé par DSC selon la méthode précisée dans le paragraphe B.2.2.3ii.

En première approximation, L_p est obtenue par l'intermédiaire de la loi de Bragg appliquée à l'intensité diffusée et corrigée par le facteur de Lorentz (xq^2), grâce à l'équation :

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

Équation 5 : Relation de Bragg.

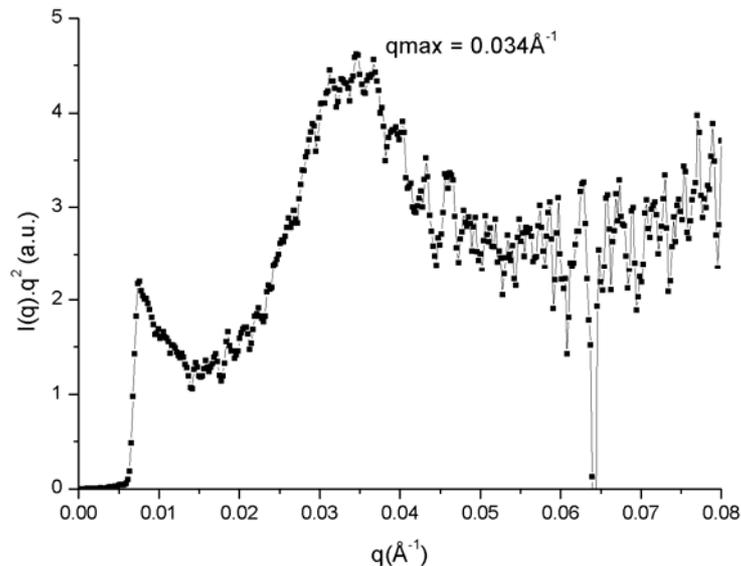


Figure 16 : Courbe SAXS permettant la détermination de la longue période, L_p , dans le cas du PLA semi-cristallin préparé par voie fondu après un post traitement (20 min à 110°C) (épaisseur du film = 100µm)

B.2.2.3- Analyse thermique

i - Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques des films élaborés ont été réalisées grâce à un appareil TGA 2950 de chez Dupont Instruments. Le principe de l'analyse thermogravimétrique est d'enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle de température défini (10°C/min de 20 à 550°C). Les analyses ont été réalisées sous atmosphère inerte (Hélium).

Cette technique permet d'avoir accès aux informations suivantes (Figure 17) :

- La température de début de dégradation des polymères et des composites élaborés. Cette température est définie comme étant celle pour laquelle la courbe expérimentale quitte la « ligne de base » (représentée en pointillés sur la Figure 17).
- La quantité de solvant résiduel présent dans les films réalisés par procédé cast
- Le taux de composés inorganiques présents dans les composites. La quantité d'inorganique est calculée à partir des valeurs de masse obtenues au plateau à haute température pour le matériau chargé et non chargé

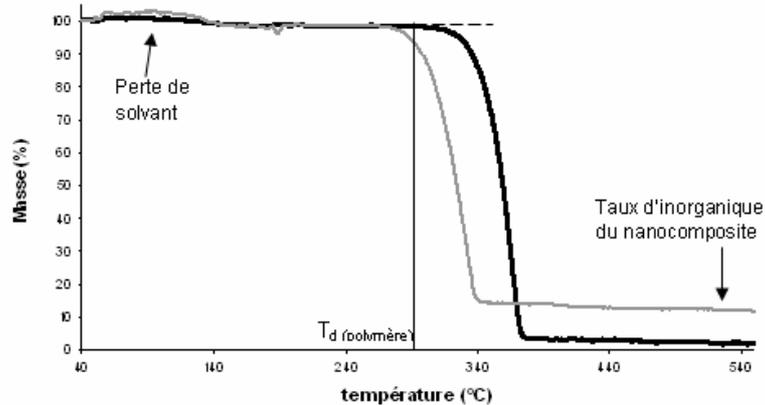


Figure 17 : Thermogrammes types d'un polymère et du nanocomposite correspondant (cas du PLA) obtenus par ATG

ii - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer, en fonction de la température, les changements endothermiques et exothermiques provoqués par les modifications physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou chimiques (polymérisation, oxydation, dégradation) d'un matériau. Les mesures ont été réalisées avec un appareil TA Instruments 2820, sous atmosphère inerte (He) et selon différentes conditions en fonction de l'étude réalisée.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) de nos systèmes. Ces températures sont mesurées selon les méthodes illustrées en Figure 18.

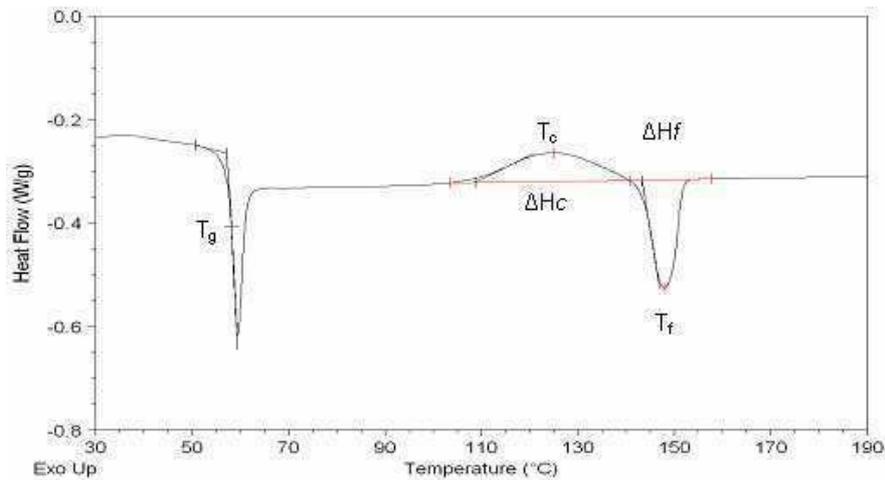


Figure 18 : Thermogramme d'un film de PLA référence extrudé (montée en température à 10°C/min)

Le taux de cristallinité X_c des matrices polymères est calculé à partir de la valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f , obtenue par intégration du pic de fusion, selon l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\infty}$$

Les valeurs d'enthalpies de fusion des polymères totalement cristallins (ΔH_f^∞) sont de :

$\Delta H_f^\infty = 93.6$ J/g pour le polylactide [1, 2] et $\Delta H_f^\infty = 93$ J/g (phase α) et 103.4 J/g (phase β) pour le polyfluorure de vinylidène [3].

En présence de charges, les valeurs d'enthalpies du polymère (j/g de polymère) seront recalculées selon l'expression suivante :

$$\Delta H(j/g_{\text{polymère}}) = \frac{\Delta H(j/g_{\text{matière}})}{X_p}$$

Avec X_p correspondant au pourcentage massique de polymère présent dans le matériau.

Dans le cadre de nos travaux, cette technique d'analyse va nous permettre de mettre en évidence l'influence de la mise en œuvre de composites ainsi que l'influence de la présence du carbonate de calcium sur les phénomènes de cristallisation du matériau.

B.2.2.4 - Analyse des propriétés de transport

Ce paragraphe décrit les techniques expérimentales de perméation aux gaz et de sorption à la vapeur d'eau utilisées afin de déterminer les paramètres de transport de nos matériaux.

i- Sorption à la vapeur d'eau

Cette technique a été utilisée afin d'étudier les mécanismes d'adsorption d'eau sur les charges carbonate de calcium en relation avec les différents traitements de surface appliqués à ces charges.

L'appareil utilisé est un DVS-1 (Dynamic Vapor saturation) commercialisé par Surface Measurement Systems. Ce système permet de générer des humidités relatives à $\pm 0.5\%$ dans une enceinte thermostatée à $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Il permet aussi de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon sous différentes humidités relatives au moyen d'une microbalance Cahn de précision $0.1\ \mu\text{g}$. L'appareillage est présenté en Figure 19.

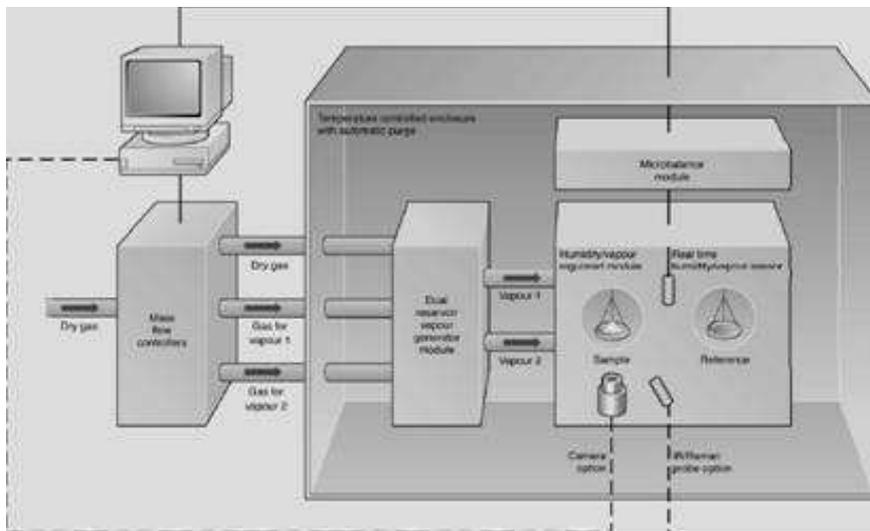


Figure 19 : Microbalance de sorption

L'échantillon est préalablement désorbé sous flux d'azote afin de déterminer la masse sèche. L'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée en fonction du temps pour des paliers d'activités couvrant la gamme de 0 à 0.9. Nous avons travaillé par incrément d'activité de 0.1 à la température de 25°C (Figure 20). Le critère d'équilibre déterminant le passage d'un palier à l'autre est un critère de variation de gain de masse au cours du temps : la dérivée de la masse doit être inférieure à $0.002\%/min$.

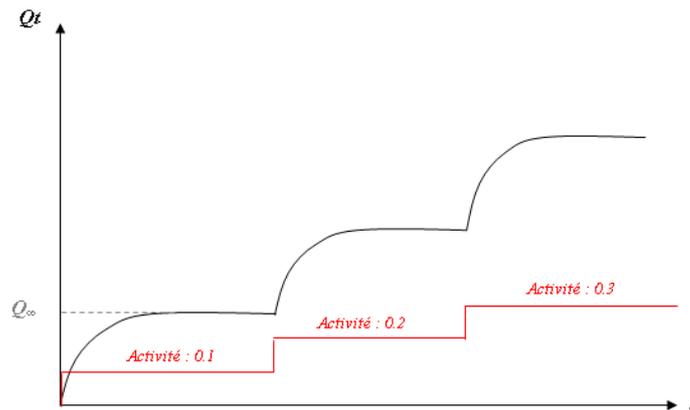


Figure 20 : Évolution de la quantité de soluté sorbé par une poudre au cours du temps pour une activité donnée

Les masses d'eau sorbées à l'équilibre pour chaque activité (Q_{∞}) permettent de tracer l'isotherme d'adsorption. La forme de l'isotherme apporte des informations quant au mécanisme de sorption et à l'affinité de l'eau pour le matériau considéré.

Une étude cinétique des courbes de sorption, telles que celles présentées en Figure 20, peut également être menée. Nous avons en particulier discuté dans ce mémoire de thèse des évolutions du temps de demi-sorption en fonction de l'activité pour les différents CCP (référence et modifiés).

ii - Perméabilité aux gaz

Cette technique a été utilisée pour étudier le transport des gaz au sein des différents films références et composites synthésés au cours de l'étude. Deux types d'appareillage ont été utilisés selon les propriétés de transport initiales des matériaux.

Un perméamètre à remontée de pression (Figure 21) a été utilisé pour étudier les matériaux à base de PLA, matériaux qui présentent une perméabilité relativement importante. Ce perméamètre permet de mesurer le flux de gaz traversant une membrane d'épaisseur e soumise à une différence de pression. Après désorption sous vide secondaire, une pression de gaz P_1 est appliquée dans le compartiment en amont de la membrane polymère. L'évolution de la pression P_2 en aval de la membrane est enregistrée en fonction du temps.

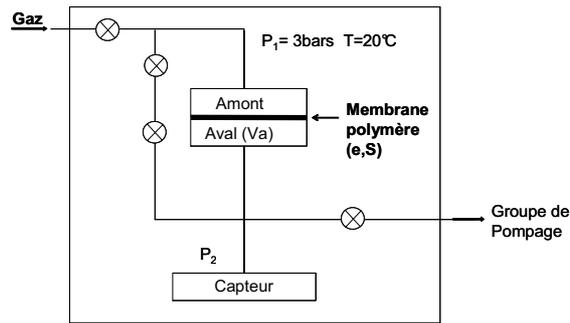


Figure 21 : Schéma du dispositif de perméation au gaz

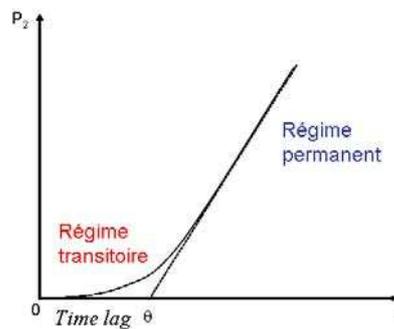


Figure 22 : Courbe de perméation

L'évolution de la pression P_2 en fonction du temps est représentée sur la Figure 22. L'extrapolation de la droite obtenue en régime permanent sur l'axe des abscisses permet de déterminer le temps de retard, appelé time lag (noté θ). Les coefficients de diffusion et de perméabilité peuvent être calculés respectivement à partir des valeurs du time-lag θ et de la pente de la droite en régime permanent.

$$Pe = \frac{V_a e}{SP_1 P_{atm}} \frac{dP_2}{dt}$$

Avec V_a = volume cellule en aval ; e = épaisseur du film ; S = surface exposée au gaz ; P_1 = pression en amont ;

P_2 = pression en aval

Équation 6 : Perméabilité calculée à partir de la courbe de perméation

$$D = \frac{e^2}{6\theta}$$

Avec e = épaisseur du film et θ = time lag

Équation 7 : Diffusion calculée à partir de la courbe de perméation

$$S = \frac{Pe}{D}$$

Équation 8 : Solubilité calculée à partir de Pe et D

Dans cette étude, les mesures de perméabilité sont effectuées à 20°C sous 3 bars avec les gaz He, CO₂ et O₂.

Pour mesurer les faibles perméabilités à l'oxygène (cas de l'étude des matériaux à base de PVDF), l'appareil OX-TRAN 2/21 de Mocon a été utilisé. Cet instrument donne, de par une détection de type coulométrique, une mesure directe du flux d'oxygène passant à travers une membrane polymère. Le film polymère est placé entre deux chambres. Il est, d'abord, conditionné plusieurs heures sous flux d'azote afin d'éliminer toute trace d'oxygène avant de débiter l'analyse. Au lancement de l'analyse, la première chambre est toujours balayée par un flux d'azote, alors qu'on établit dans la deuxième chambre un balayage d'oxygène (Figure 23). Du fait de la différence de concentration en oxygène entre les deux chambres, un flux d'oxygène s'établit à travers le film. La perméabilité à l'oxygène est calculée lorsque le flux est constant. Cette méthode ne donnant accès qu'au flux à l'équilibre, ne permet pas de déterminer le coefficient de diffusion.

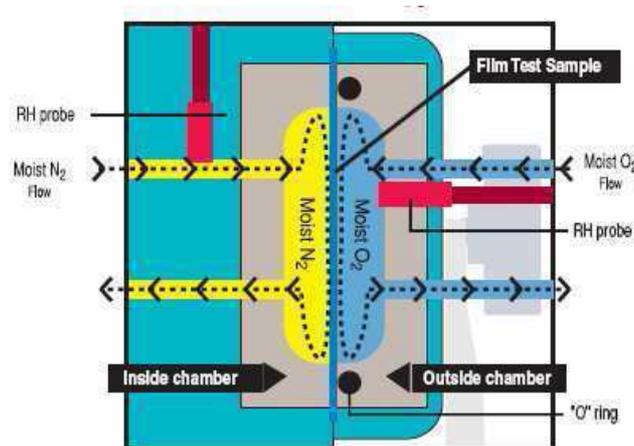


Figure 23 : Schéma de principe de l'OX-TRAN

B.2.3 – Conclusion

La description des différentes méthodes et techniques utilisées au cours de cette thèse souligne un des intérêts de ce travail, à savoir le suivi des matériaux de leur élaboration à leur caractérisation fonctionnelle. L'ensemble de cette chaîne nous permettra d'identifier plus facilement les paramètres critiques pour l'obtention de propriétés barrière améliorées.

B.3 - Charges carbonate de calcium précipité modifiées

Avant de débiter l'étude des systèmes nanocomposites, il nous a semblé intéressant de pouvoir moduler les propriétés de surface des charges CCP. Pour ce faire, nous avons tout d'abord sélectionné différentes charges CCP Social modifiées par Solvay (Tableau 5). Le choix de ces charges s'est porté d'abord sur deux CCP enrobés par des acides gras, ces charges correspondant au type de charges usuellement utilisées dans la littérature. Nous avons également sélectionné deux autres CCP pouvant présenter des affinités plus importantes avec les matrices PLA ou PVDF. Ces CCP ont, respectivement, un enrobage poly- ϵ -caprolactone et un enrobage polyacrylate. Enfin, nous avons entrepris de modifier au laboratoire une charge enrobée silice par des alcoxy-silanes. Le Tableau 5 définit les nomenclatures adoptées pour chacune de ces charges.

Désignation	Nature du traitement de surface	Fabrication	Nom commercial
CCP-NT	Pas de traitement de surface	SOLVAY	SOCAL [®] 31
CCP-S	Enrobage avec 3% en masse de stéarine : mélange d'acide gras	SOLVAY	SOCAL [®] 312
CCP-SPVP	Enrobage avec 5% en masse de stéarine : mélange d'acide gras	SOLVAY	Non commercial
CCP-P	Enrobage avec 3% masse de poly- ϵ -caprolactone	SOLVAY	Non commercial
CCP-M	Enrobage avec 0.7% en masse de polyacrylate de sodium		
CCP-Si	Enrobage avec 6.6% en masse de silicate de sodium	SOLVAY	Non commercial
CCP-F	Greffage d'un alcoxy-silane comportant une chaîne fluorée	En laboratoire	Non commercial
CCP-A	Greffage d'un alcoxy-silane comportant une chaîne alkyle	En laboratoire	Non commercial

Tableau 5 : Désignation et nature du traitement de surface des CCP sélectionnés

Nous avons caractérisé de façon approfondie la surface de ces CCP. Les informations apportées par cette caractérisation permettront de pressentir les interactions charge/matrice potentielles et les affinités possibles à l'interface de ce système. Grâce à ces informations, nous pourrions encore affiner la sélection du type de nanocharge qui semblera le plus adapté à chacune des matrices polymères, polylactide ou polyfluorure de vinylidène.

B.3.1 – Caractérisation des surfaces des charges modifiées par SOLVAY

Ce paragraphe est consacré à la caractérisation des CCP modifiés et fournis par SOLVAY. Nous nous sommes intéressés dans ce cadre à identifier exactement la nature chimique des enrobants utilisés et à évaluer l'affinité et la qualité de l'adhésion entre ces enrobants et la charge. Une étude des mécanismes d'adsorption à la vapeur d'eau des CCP modifiés est également proposée. Celle-ci, contribuera au choix final des CCP destinés à être dispersés dans les matrices PLA ou PVDF.

B.3.1.1- Carbonate de calcium enrobé stéarine

Deux types de CCP enrobé stéarine à une concentration de 3% et 5% en masse ont été caractérisés. Le processus d'enrobage est différent pour ces deux CCP. L'un est enrobé en voie humide (CCP-S) et l'autre est enrobé à sec (CCP-SPVP).

L'enrobant stéarine est un mélange d'acides gras composé d'acide stéarique, palmitique et linoléique (données fournies par SOLVAY). Les acides stéarique et palmitique sont des acides carboxyliques saturés à longue chaîne carbonée. L'acide linoléique est quant à lui, un acide carboxylique insaturé (Figure 24).

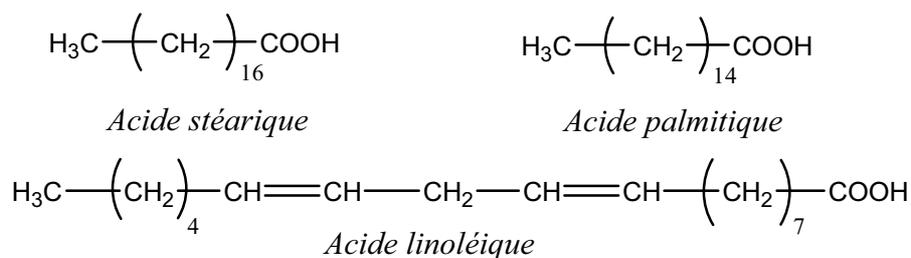


Figure 24 : Formules semi-développées des 3 acides composant le mélange stéarine

L'enrobant a été analysé par FTIR et RMN ^1H . La composition exacte du mélange stéarine a pu être calculée par cette dernière méthode.

Le spectre FTIR (Figure 25) de l'enrobant stéarine correspond au spectre classique d'un acide gras. On retrouve les 4 bandes d'absorbance caractéristiques de ces acides [4] :

- 2 bandes à 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} relatives à la présence des groupements CH_2 de chaînes alkyles.

- 2 bandes à 1700 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} correspondant respectivement au groupement $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}$ d'un acide carboxylique.

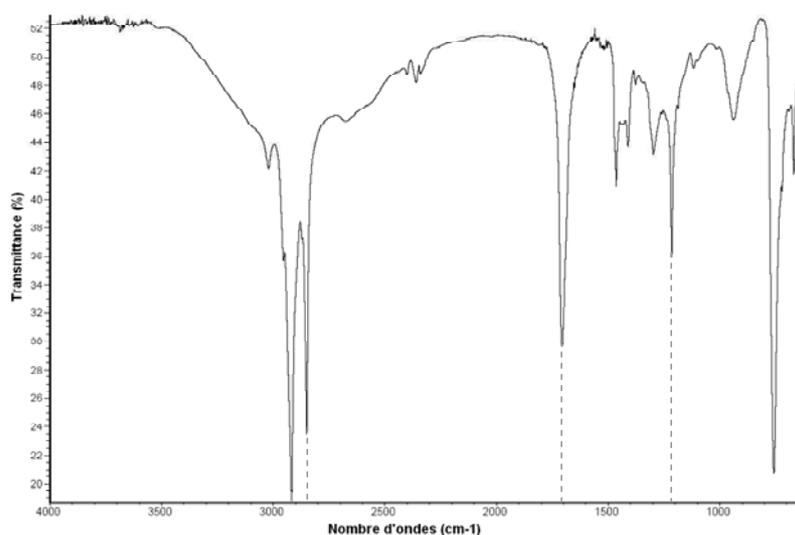


Figure 25 : Spectre FTIR de l'enrobant stéarine

L'analyse RMN ^1H a permis de calculer la composition en pourcentage molaire des trois acides carboxyliques constituant le mélange stéarine. Sur le spectre RMN ^1H de l'enrobant stéarine (Figure 26), le pic de résonance à 5.3ppm correspond aux protons des groupes $\text{CH}=\text{CH}$ de l'acide linoléique. Le triplet à 2.4ppm est associé aux protons du CH_2 situé en position α des groupements carboxyliques. Le pic à 0.9ppm est associé aux protons les moins déblindés, donc aux protons des CH_3 en bout de chaîne des 3 acides. A 11ppm, le pic de résonance est associé aux protons des OH de l'acide. Le rapport des intégrales des pics de résonance à 5.3ppm et 0.9ppm permet de connaître la proportion d'acide linoléique. On peut ensuite en déduire la composition du mélange. Ainsi, d'après nos calculs, la stéarine est composée, en pourcentage molaire, de 65% d'acide stéarique, 25% d'acide palmitique et 10% d'acide linoléique.

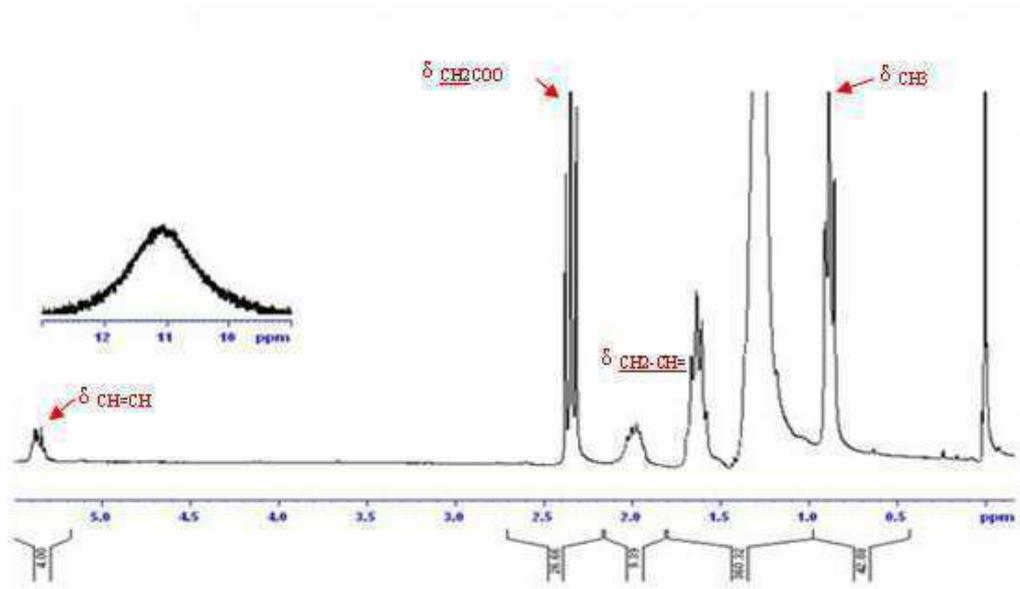


Figure 26 : Spectre RMN¹H de l'enrobant stéarine

La présence de l'enrobant stéarine en surface du carbonate de calcium a été mise en évidence par analyse FTIR (Figure 27). Les spectres FTIR des CCP enrobés stéarine ont été comparés à celui du CCP non traité.

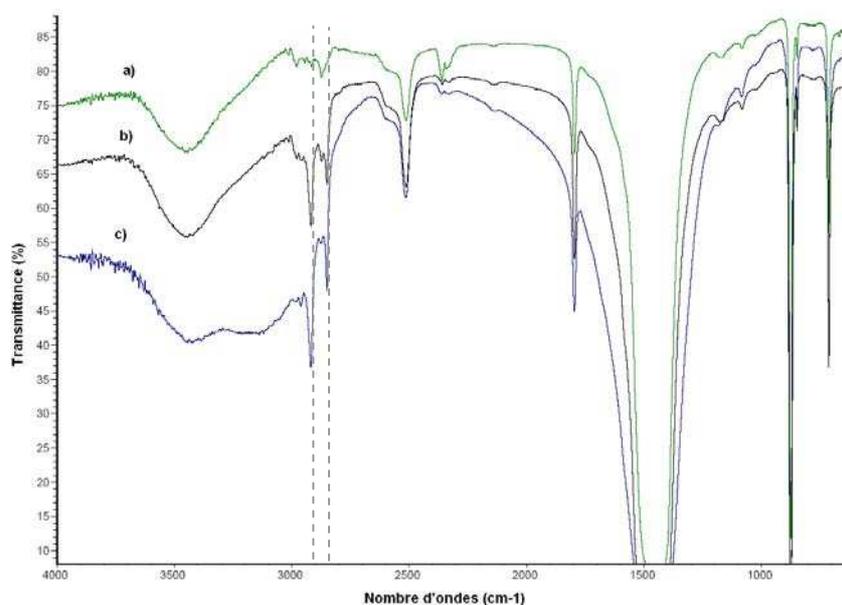


Figure 27 : Spectres FTIR des CCP enrobé stéarine b) CCP-S, c) CCP-SPVP et comparés au spectre de a) CCP non traité

Sur les trois spectres de CCP, on retrouve trois bandes caractéristiques du carbonate de calcium, et plus précisément de l'anion carbonate [5] :

- une large bande entre 1300 et 1600cm^{-1} contenant la bande fondamentale à 1460cm^{-1}

- deux bandes à 713 et 873 cm^{-1}

De plus, les spectres des CCP enrobés stéarine présentent deux bandes d'absorbance à 2920 et 2850 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements CH_2 présents sur l'enrobant.

B.3.1.2 - Carbonate de calcium enrobé poly- ϵ -caprolactone

Le carbonate de calcium CCP-P est enrobé de poly- ϵ -caprolactone (PCL) d'une pureté de 90% et à une concentration de 3% en masse (données fournies par SOLVAY).

Sur le spectre RMN ^1H de l'enrobant, les signaux caractéristiques des protons de la poly- ϵ -caprolactone sont identifiables [6]. L'attribution de ces signaux a été rapportée sur la Figure 28. La masse molaire de la PCL utilisée pour ce traitement de surface a été déterminée par le calcul des rapports d'intégrales 1 et 2 ($M_n = I1/I2 \times 114$; 114 correspondant à la masse molaire du monomère ϵ -caprolactone). Ainsi, nous avons calculé une masse molaire d'environ 3000g/mol. Ces résultats sont corrélables avec ceux obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ($M_n=2868\text{g/mol}$).

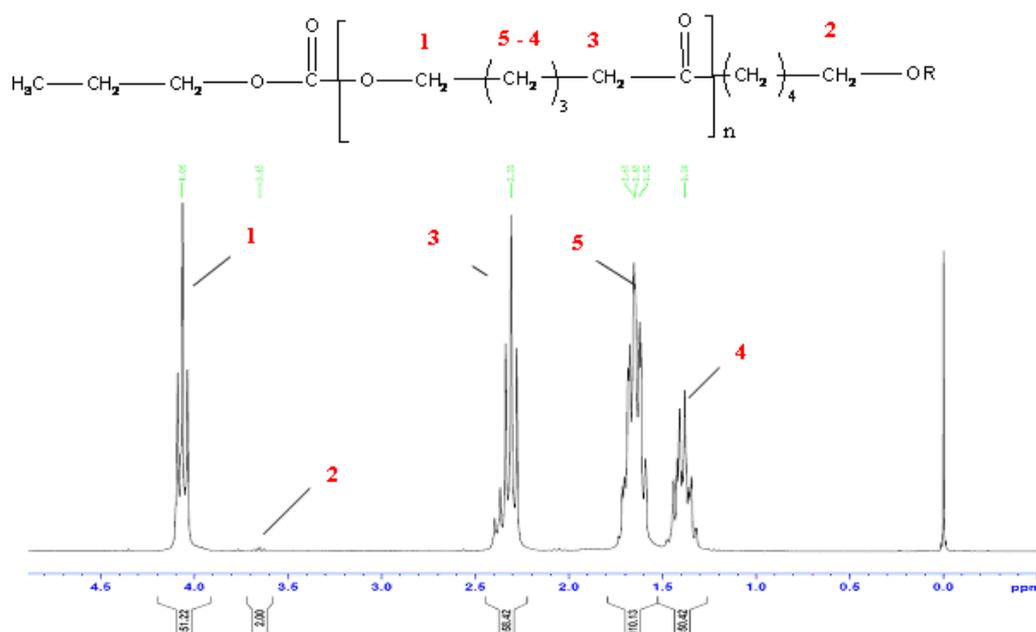


Figure 28 : Spectre RMN ^1H de l'enrobant « polycaprolactone »

L'analyse FTIR du CCP-P permet d'identifier la présence de PCL en surface du carbonate de calcium. En plus, des bandes de vibration caractéristiques du carbonate de

calcium, trois autres bandes relatives à la présence de la PCL sont visibles sur le spectre du CCP-P [7]: - une bande à 1735cm^{-1} correspondant aux groupements C=O de la poly- ϵ -caprolactone

- deux bandes à 1170 et 1080cm^{-1} associées à la présence de liaisons C-O dans la PCL

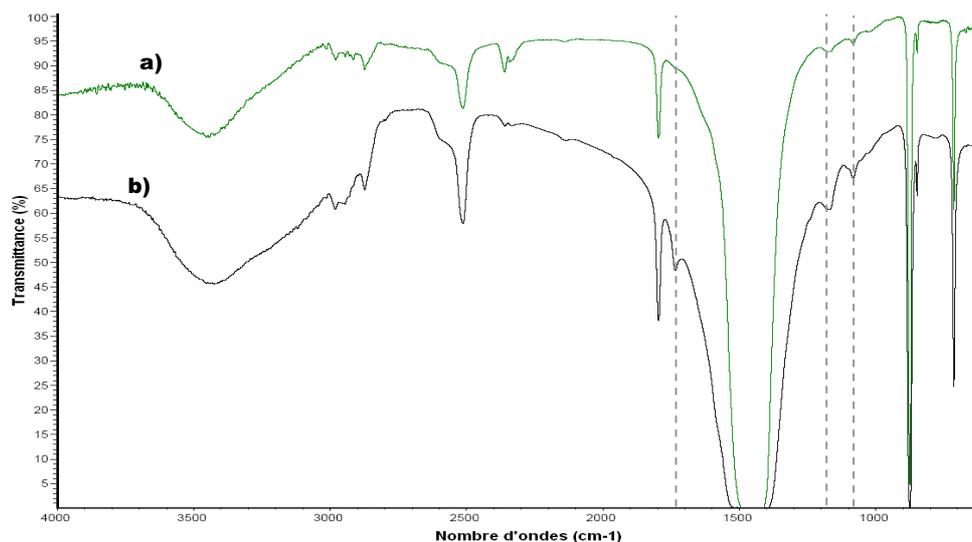


Figure 29 : Spectres FTIR du CCP a) CCP-NT et b) CCP-P enrobé poly- ϵ -caprolactone

B.3.1.3 - Carbonate de calcium enrobé polyméthacrylate

Le CCP-M est enrobé à 0,7% en masse par un polyméthacrylate de sodium ayant une masse molaire moyenne en nombre de $M_n=2000\text{g/mol}$.

Sur le spectre FTIR de l'enrobant (Figure 30), on retrouve les bandes d'absorbance caractéristiques du polyméthacrylate de sodium :

- A $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$: groupement OH lié dû à l'eau captée par le polyacrylate
- A 2850 cm^{-1} : groupe CH, CH_2 de la chaîne alkyle
- A 1760 cm^{-1} : groupe RCOOH avec le H labile
- A 1600 cm^{-1} : anion COO^-
- A 1200 cm^{-1} : groupe C-O

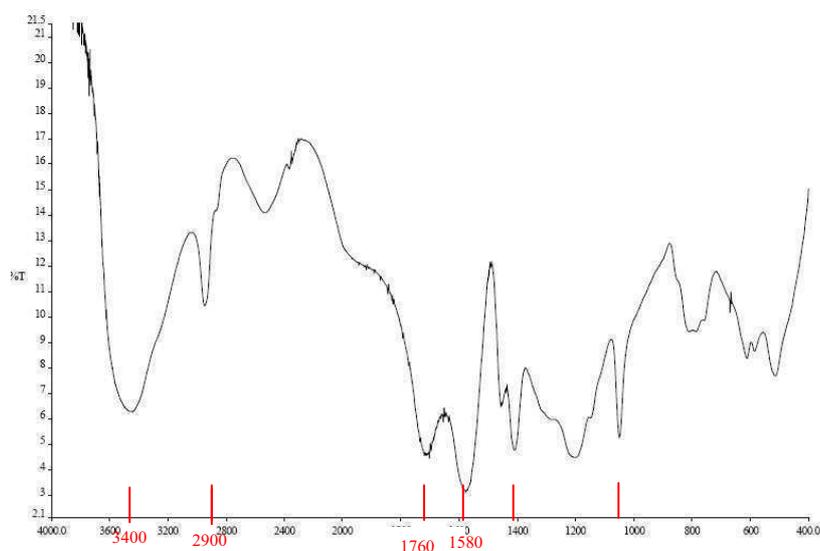


Figure 30 : Spectre FTIR de l'enrobant « polyacrylate »

L'analyse RMN¹H de l'enrobant polyméthacrylate a permis de confirmer la composition chimique de l'enrobant (Figure 31).

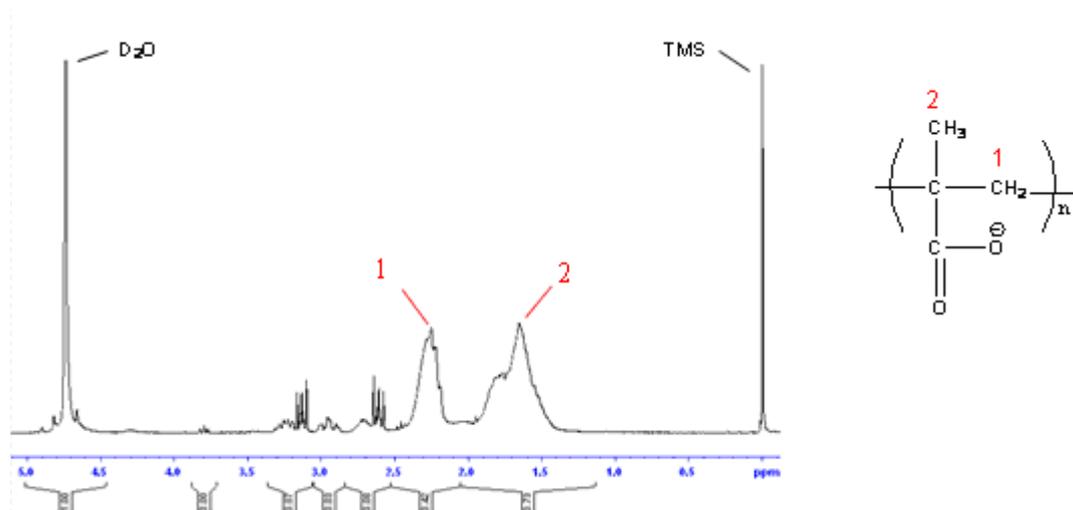


Figure 31: Spectre RMN¹H de l'enrobant « polyacrylate »

La comparaison des spectres FTIR du CCP non traité avec le CCP enrobé polyacrylate ne montre aucune différence. On ne retrouve pas les bandes d'absorbance caractéristiques de l'enrobant « polyacrylate de sodium » sur le spectre FTIR du CCP-M (Figure 32). L'absence de ces bandes d'absorbance caractéristiques peut être expliquée par une concentration en enrobant trop faible pour être détectée par analyse infrarouge.

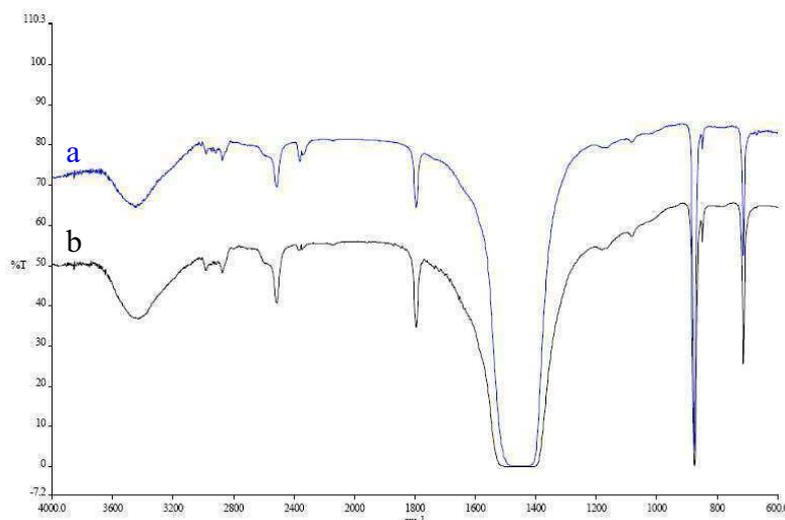


Figure 32 : Spectres FTIR des CCP NT et CCP enrobé « polyacrylate »

B.3.1.4 - Carbonate de calcium enrobé silice

Ce type de CCP (CCP-Si) élaboré par SOLVAY est enrobé avec une solution aqueuse de « silicate de sodium » (8% de Na₂O et 26% de SiO₂) à une concentration de 6% en masse. La nature chimique exacte de l'enrobant utilisé par SOLVAY n'est pas connue. Cependant, les analyses RMN du silicium et infrarouge, nous donnent quelques renseignements.

L'analyse RMN ²⁹Si de l'enrobant a permis de mettre en évidence différents états de condensation du silicate de sodium. Sur le spectre RMN ²⁹Si (Figure 34), les différents états de condensation sont notés de Q1 à Q3, l'incrément d'indice correspondant au nombre de liaison Si-O-Si formées [8] (Q0 correspondant au composé non condensé). Initialement le précurseur de silice correspond à l'espèce en Q0, puis par réactions de condensation, les espèces en Q1, Q2 et Q3 sont obtenues [9]. Les réactions de condensation sont représentées ci-dessous (Figure 33) et les trois états de condensation sont représentés en Figure 35.

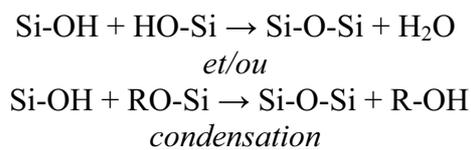


Figure 33 : Schéma réactionnel des réactions d'hydrolyse-condensation

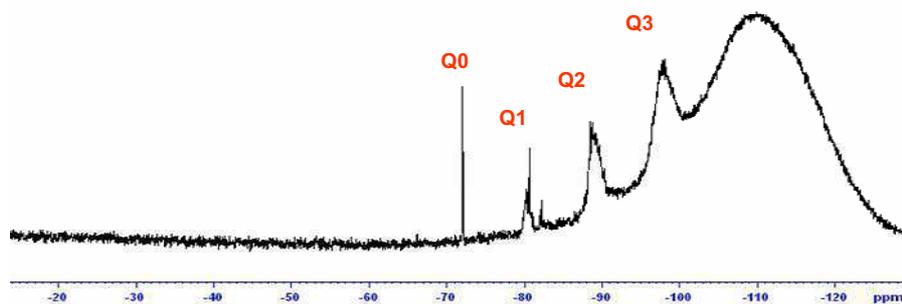


Figure 34 : Spectre RMN²⁹Si de l'enrobant « silicate de sodium »

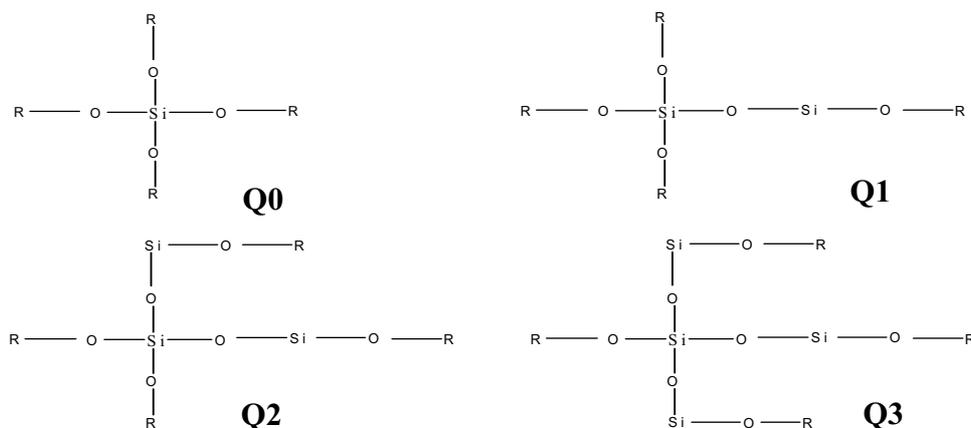


Figure 35 : Différents états de condensation de la silice présents dans l'enrobant à partir de l'état non condensé Q0

La présence de dérivés siliciés en surface du carbonate de calcium a été prouvée par analyse FTIR du CCP-Si en comparaison au carbonate de calcium non traité (Figure 36).

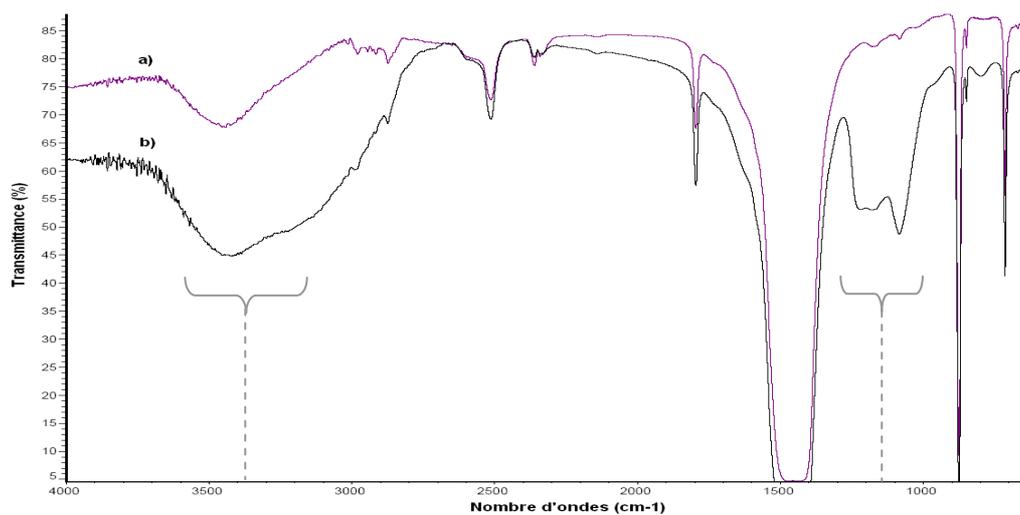


Figure 36 : Spectres FTIR du a) CCP-NT et b) CCP-Si

Sur le spectre du CCP-Si, on observe une large bande de vibration entre 1000 et 1200cm^{-1} caractéristique de groupement Si-OH, ou Si-O-R et Si-O-Si. De plus, l'élargissement de la bande d'absorbance entre 3000 et 3600cm^{-1} peut être associé à la présence de groupement silanol ou à la présence d'eau adsorbée sur la charge enrobée [10].

B.3.1.5 - Stabilité du traitement de surface des CCP à des tests d'extraction au soxhlet

Afin de vérifier si les agents enrobants sont fortement liés à la surface du CCP, des lavages des charges enrobées ont été réalisés par soxhlet.

Le principe de l'extraction au soxhlet est assez simple (Figure 37). Les charges modifiées sont disposées dans une cartouche, elle-même déposée dans un soxhlet. Le solvant contenu dans le ballon est porté à ébullition. Les vapeurs de solvant vont monter et se condenser au niveau du réfrigérant, pour retomber dans le soxhlet et solubiliser l'enrobant non « lié » à la charge. Lorsque le niveau dans le soxhlet arrive en haut du siphon, le solvant redescend dans le ballon entraînant l'enrobant qui n'adhère pas fortement à la surface des charges.

Le solvant d'extraction utilisé est le toluène. L'extraction est réalisée sur une durée de 10 jours (environ 40 cycles à raison de 4 cycles en 24h). Après ces cycles de lavage et le séchage des CCP, des analyses FTIR de ces charges ont été réalisées et comparées aux spectres FTIR des CCP avant lavage. Les résidus présents dans les solvants de lavage, ont également été analysés par RMN ^1H (solution dans le chloroforme deutéré).

Pour tous les CCP, les spectres FTIR avant et après extraction sont similaires (Figure 38: cas du CCP-S). De plus, les spectres RMN ^1H des résidus d'extraction sont essentiellement composés de graisse (utilisée pour le graissage des rodages du soxhlet). On ne retrouve aucun signal caractéristique des enrobants dans les solvants d'extraction.

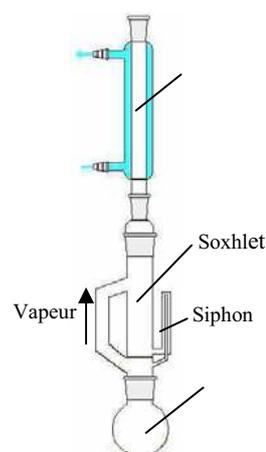


Figure 37 :
schéma du soxhlet

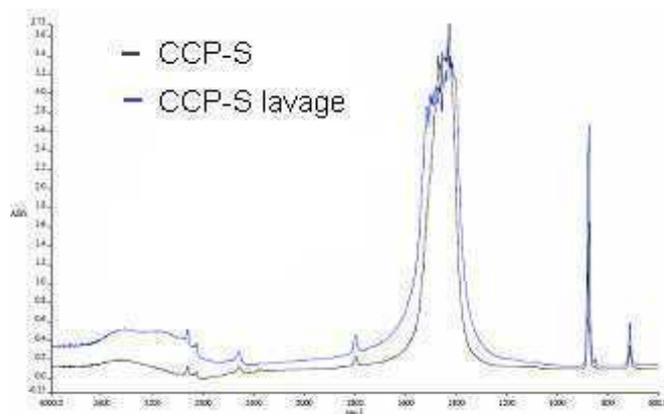


Figure 38 : Spectres FTIR du CCP enrobé stéarine (CCP-S) avant et après lavage par soxhlet

En conclusion, ces tests de stabilité du traitement de surface des CCP ont montré que les enrobants présentent une affinité suffisante avec la surface des carbonates de calcium pour que ceux-ci restent liés à la charge même après un lavage au solvant de plusieurs jours.

B.3.1.6 - Morphologie des CCP modifiés

La morphologie des CCP modifiés (CCP-S, CCP-P et CCP-M) a été observée par microscopie électronique à transmission. Pour réaliser l'observation, une goutte d'une dispersion de CCP dans l'éthanol est déposée sur une grille de cuivre, puis analysée après évaporation du solvant.

Les observations microscopiques du CCP-Si seront décrites dans le paragraphe suivant, qui présente la publication réalisée sur les traitements de surface alcoxysilanes effectués au laboratoire à partir du CCP-Si.

L'objectif de ces observations en microscopie, est de voir s'il est possible de visualiser des différences selon le traitement de surface des charges, en particulier au niveau de leur état d'agrégation initial.

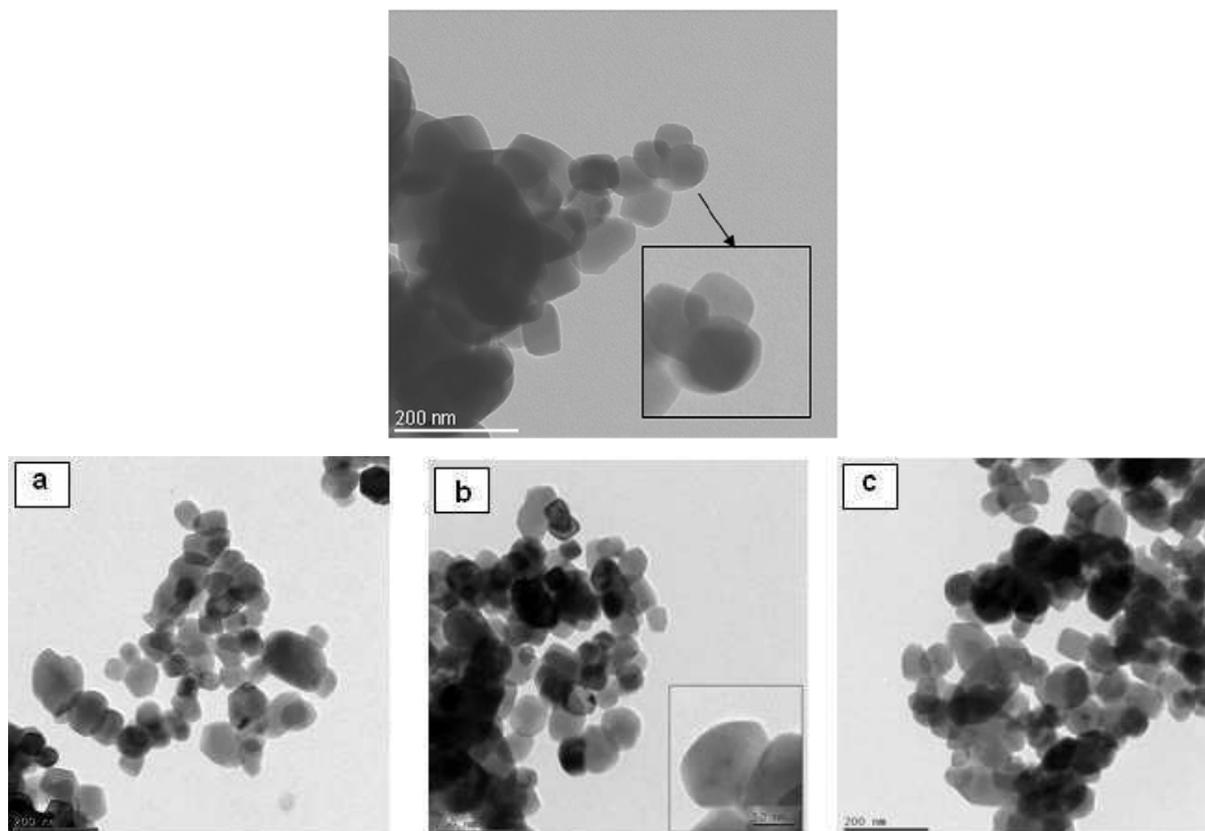


Figure 39 : Clichés MEB des particules de A) CCP-S, B) CCP-P et C) CCP-M, comparé au CCP non traité (cliché du haut)

D'après ces clichés TEM, nous observons une certaine polydispersité dans la taille des charges. De plus, même si les charges semblent un peu moins agglomérées lorsqu'elles sont traitées en surface, on observe toujours la présence d'agglomérats quels que soient les traitements de surface réalisés sur ces CCP. L'examen attentif de la surface des charges, ne nous a pas permis de visualiser une modification de celle-ci qui pourrait être attribuée aux différents traitements de surface. Cela n'est cependant pas étonnant car les taux d'enrobant restent faibles (< 5% en masse).

B.3.1.7- Hydrophilie des charges carbonate de calcium en regard de leur traitement de surface

i - Isothermes d'adsorption

Un des objectifs du traitement de surface des CCP est de réduire l'hydrophilie de ces charges. Des mesures d'adsorption de vapeur d'eau, menées à 25°C, ont permis de comparer le comportement des différents CCP et d'étudier le mécanisme d'adsorption sur ces poudres.

Les isothermes d'adsorption à la vapeur d'eau sont représentés en Figure 40 pour des activités allant de 0 à 0.9. Pour tous les CCP, la quantité d'eau adsorbée à haute activité reste inférieure à 2.5%.

Le carbonate de calcium enrobé silice (CCP-Si) présente le comportement le plus hydrophile en raison de la présence de groupements silanols (Si-OH) en surface de la charge.

L'ajout d'un enrobant organique (stéarine ou PCL) à la surface contribue à la diminution du caractère hydrophile de la charge CCP. Cette diminution est plus importante dans le cas du CCP enrobé par le composé stéarine en voie sèche (CCP-SPVP), probablement du fait d'un taux d'enrobant plus important (5%). Le carbonate de calcium enrobé polyméthacrylate (CCP-M) présente, quant à lui, une isotherme d'adsorption d'eau très similaire à celle du CCP non traité. Le traitement de surface du CCP-M, présent en trop faible quantité (0.7% massique), ne modifie donc pas les caractéristiques du CCP.

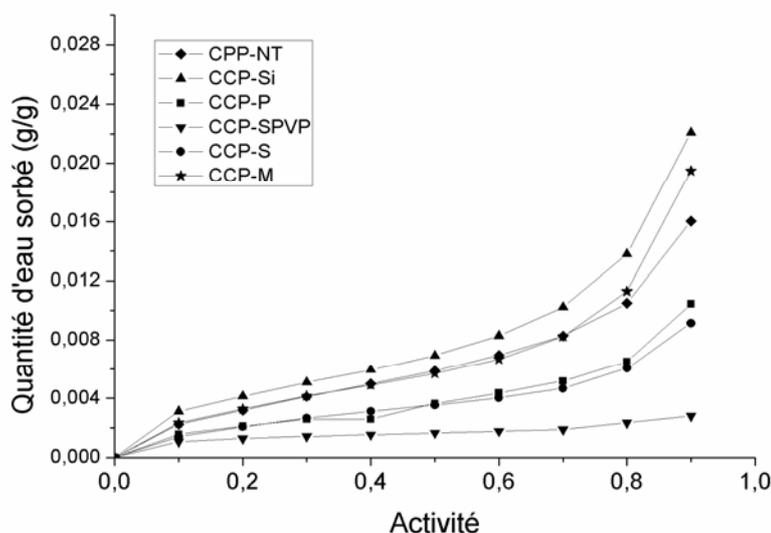


Figure 40 : Isothermes d'adsorption d'eau des différents carbonates de calcium précipités (25°C)

Il est donc possible de classer les CCP, de la charge la plus hydrophile à la plus hydrophobe :

$$\text{CCP-Si} > \text{CCP-NT} = \text{CCP-M} > \text{CCP-P} \approx \text{CCP-S} > \text{CCP-SPVP}$$

Les isothermes d'adsorption ont des allures similaires exceptées pour celle du CCP-SPVP. Elles présentent, en effet, une forme légèrement concave à basses activités et convexe pour de plus hautes activités. Ce sont des isothermes de type BET II. La première étape d'adsorption consiste à former la première monocouche d'eau en forte interaction avec la charge. La formation de multicouches s'effectue ensuite sur ces premières molécules d'eau adsorbées. La forme de l'isotherme du CCP-SPVP est quelque peu différente du fait de la

faible quantité d'eau sorbée par cette charge à haute activité. La formation de multicouches semble être fortement limitée, dans ce cas, au moins jusqu'à une activité de 0.9.

Une modélisation des isothermes a été réalisée afin de décrire plus précisément les mécanismes d'adsorption qui interviennent aux différentes activités. Cette modélisation permet également de calculer la surface spécifique des charges vue par la molécule d'eau.

ii - Modélisation des isothermes d'adsorption

Le modèle de GAB présenté au Chapitre A.2.1.3 a été utilisé pour décrire les isothermes des différents CCP, excepté en ce qui concerne le CCP-SPVP pour lequel ce modèle n'a pu être appliqué. En effet, comme décrit dans la partie bibliographique, ce modèle s'applique aux isothermes présentant une forme convexe à haute activité, ce qui n'est pas le cas de l'isotherme déterminé pour cette charge.

L'équation de GAB est rappelée ci-dessous :

$$M(a) = \frac{a_{GAB} C_{p,GAB} k a_w}{(1 - k a_w)} \frac{1}{1 + (C_{p,GAB} - 1) k a_w}$$

Équation 9

où $C_{p,GAB}$ est la constante de Guggenheim, a_{GAB} est la masse d'eau nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'adsorption d'eau et k est un facteur correctif.

Les valeurs des constantes du modèle qui conduisent à la meilleure adéquation entre courbe calculée et courbe expérimentale ont été déterminées grâce au logiciel *Table curve 2D* et sont reportées dans le Tableau 6. La valeur du MRD, paramètre qui indique l'adéquation entre les points du modèle et les points expérimentaux, est également présentée dans le Tableau 6 pour chacune des charges. Lorsque cette valeur est inférieure à 10%, on peut considérer que le modèle est en bonne adéquation avec la courbe expérimentale. Le calcul du MRD est indiqué ci-dessous :

$$MRD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - M_{pi}|}{M_i}$$

Équation 10

où M_i correspond aux valeurs expérimentales et M_{pi} correspond aux valeurs prédites par le modèle.

Dans le Tableau 6 figurent également les valeurs de surface spécifique calculées grâce à la constante a_{GAB} suivant l'Équation 11 [11] :

$$S = \frac{(a_{GAB}/100) \times A \times N}{M}$$

Équation 11

où A est l'aire d'une molécule d'eau (14.8Å), N le nombre d'Avogadro et M la masse molaire de l'eau (18g/mol).

	a_{GAB}	$C_{p,GAB}$	k	MRD	$S (m^2/g)$
CCP-NT	0.315	49.01	0.890	6.5	15.6
CCP-S	0.190	50.01	0.870	6.9	9.4
CCP-P	0.199	48.02	0.899	5.4	9.8
CCP-Si	0.354	53.38	0.936	4.1	17.5

Tableau 6 : Valeurs des paramètres de GAB et de surfaces spécifiques pour les différents CCP

La valeur de a_{GAB} diminue en présence d'un traitement de surface organique. La diminution de cette valeur correspond à la diminution du nombre de sites, en surface du CCP, disponibles à l'adsorption de la première couche d'eau [12]. A la différence, la valeur a_{GAB} du CCP-Si est la plus élevée en raison de l'augmentation du nombre de sites de sorption d'eau liés à la présence des groupements silanols de l'enrobant. Les valeurs des paramètres $C_{p,GAB}$ et k sont assez similaires pour les différentes charges, ce qui indique que le mécanisme de formation des multicouches est sensiblement identique pour l'ensemble des charges. On remarque toutefois que $C_{p,GAB}$ et k sont légèrement plus élevés pour CCP-Si, ce qui pourrait indiquer que pour ces charges, le mécanisme de formation des multicouches soit très légèrement favorisé. Un mécanisme d'adsorption d'eau détaillé sera proposé à la suite de l'étude des charges modifiées alcoxysilane, l'étude de ces charges apportant des résultats complémentaires permettant de conforter nos premières analyses.

La surface spécifique du CCP-NT calculée à partir des données d'adsorption de vapeur d'eau est similaire à celle donnée par SOLVAY et mesurée par analyse BET à l'azote (18.9m²/g). La valeur de la surface spécifique du CCP-Si est plus élevée. Les valeurs des surfaces spécifiques des CCP enrobés de stéarine ou de poly-ε-caprolactone sont plus faibles en comparaison de la valeur du CCP-NT. Il faut bien garder en mémoire ici que les surfaces spécifiques déterminées à partir des données d'adsorption de vapeur d'eau dépendent dans

une certaine mesure des affinités eau/charge. Ces résultats sont donc en adéquation avec le caractère hydrophobe plus marqué des CCP modifiés avec des enrobants organiques et avec le caractère hydrophile plus marqué des CCP-Si.

En conclusion, l'analyse des propriétés d'adsorption de vapeur d'eau des CCP a montré qu'il est possible de moduler les propriétés de surface des charges grâce à différents traitements de surface. Les traitements organiques ont, en particulier, permis de rendre ces charges peu hydrophiles, ce qui devrait faciliter leur incorporation dans des matrices polymères. Par ailleurs, le traitement de surface poly- ϵ -caprolactone, pourrait être un choix intéressant dans le cadre de l'élaboration des composites à base de polylactide, du fait de la compatibilité de la poly- ϵ -caprolactone avec le polylactide. Dans le cas des composites à base de polyfluorure de vinylidène, le choix est plus difficile. En effet, la charge modifiée polyméthacrylate pressentie initialement ne s'avère pas intéressante puisque le faible taux d'enrobant ne conduit pas à modifier les propriétés de la charge de manière significative. Si les charges enrobées stéarine peuvent s'avérer intéressantes de par leur caractère hydrophobe marqué, il serait également avantageux de pouvoir encore améliorer la compatibilité des CCP avec le PVDF par un choix plus adapté de la nature chimique des chaînes présentes en surface du CCP. C'est pour cette raison que nous avons travaillé au laboratoire sur de nouvelles modifications des charges CCP. Le chapitre suivant détaille l'élaboration, ainsi que la caractérisation de ces CCP.

B.3.2 – Modification de CCP par des agents silanes et caractérisation des traitements de surface des charges CCP élaborées en laboratoire

Dans le cadre de cette étude, notre objectif a été d'élaborer au laboratoire un nouveau type de CCP avec un traitement de surface réactif. Sur la base de travaux déjà réalisés au laboratoire (Mercier S., Master, 2006) et des quelques exemples de la littérature présentés dans le chapitre A.1.1.2, il a été décidé de tirer bénéfice de la charge CCP-Si et donc de fixer en surface de cette charge, différents alcoxysilanes en utilisant pour ce faire, des réactions d'hydrolyse-condensation à partir des silanols présents en surface. L'intérêt de ce type de traitement est de pouvoir jouer sur la nature chimique de l'alcoxysilane et de créer plus d'affinité entre le CCP et le polymère choisi.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication, retranscrite ci-après dans une mise en page similaire au reste du manuscrit :

Synthesis of hydrophobic calcium carbonate nanofillers through alcoxysilane surface treatment

Floriane Morel, Eliane Espuche, Véronique Bounor-Legaré, Olivia Persyn, Marc Lacroix

Dans cette étude sera d'abord présentée, le mode opératoire et l'influence de différents paramètres d'élaborations sur le taux d'alcoxysilane lié au CCP. Une caractérisation qualitative et quantitative du greffage est également décrite. L'influence de ces traitements de surface sur le caractère hydrophile des charges a également été montré et comparé aux charges standard fournies par SOLVAY (CCP-NT et CCP-S).

Synthesis of hydrophobic calcium carbonate nanofillers through alkoxy silane surface treatment

Floriane Morel^{1,2}, Eliane Espuche^{1,*}, Véronique Bounor-Legaré¹, Olivia Persyn², Marc Lacroix³

¹ Université de Lyon, F-69003, Lyon, France

Université Lyon 1, F-69622, Villeurbanne, France

CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères

² SOLVAY spécialités France, Route d'Arles- F-13129 Salin-de-Giraud, France

³ SOLVAY S.A., SBU Advanced Functional Minerals, 310 rue de Ransbeek- B-1120 Bruxelles- Belgium

* To whom correspondence should be addressed

Abstract

Nano-sized precipitated calcium carbonate fillers initially coated with silica were modified through hydrolysis-condensation reaction by alkyl and fluoro alkoxy silane derivatives. PCC surface modification was characterised by NMR analysis, Fourier Transform Infrared analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. The results showed that 5wt% of alkoxy silane were strongly bonded at the filler surface. This mass ratio did not depend on the alkoxy silane nature or on the PCC modification conditions and it corresponded to 0.03 mmol of alkoxy silane linked per filler square meter. The water adsorption properties of the fillers were strongly influenced by PCC coating. Alkoxy silane surface treatment highly decreased the hydrophilic character of PCC. The water adsorption isotherms of alkoxy silane coated PCCs became similar to that of a standard fatty acid coated PCC. A detailed water adsorption mechanism was proposed and discussed taking into account both kinetic and thermodynamic parameters.

Key-words : calcium carbonate nanofiller, surface modification, alkoxy silane, hydrophilicity

Introduction

Micrometer-sized calcium carbonate fillers have been widely used in paint, rubber and plastic industry essentially for reducing manufacturing cost. However, particulate-filled

polymers must be continuously upgraded in order to meet the ever increasing requirements of composites applications (improved mechanical properties for structural applications, still enhanced barrier properties for packaging or micro electronic applications....). In recent years, increasing attention has been paid on replacing micrometric fillers by nanometer-sized fillers. The large interest in the nanoscale range originates from outstanding properties. Enhanced properties can often be reached for low filler volume fraction without detrimental effect on other properties such as impact resistance or plastic deformation capability [1,2]. Increasing work has then been dedicated these last years to nanometer-sized CaCO_3 fillers [3-7].

Since interfacial interactions strongly influence the final properties of nanoparticulate-filled polymers [8], a particular attention has been paid on filler surface modification. Indeed obtaining a homogeneous dispersion of individual CaCO_3 nanoparticles in a polymer matrix is very difficult due to the strong tendency of calcium carbonate to agglomerate. Moreover, the high energetic hydrophilic surface of calcium carbonate causes a weakness interfacial interaction with hydrophobic polymers. So to succeed in calcium carbonate based nanocomposites elaboration, it is fundamental to work with surface functionalized CaCO_3 nanofillers.

Some attempts have been made to directly synthesized functional CaCO_3 fillers. *Sawada et al.*[9] prepared fluorinated calcium carbonate directly from reactions between calcium chloride and sodium carbonate in presence of a variety of fluoroalkyl end-capped oligomers. However, this way remains still limited in comparison with the post-modification route that can be more generally applied to fillers and in particular to calcium carbonate nanofillers. This last way includes two main approaches: the coating approach on one hand and the chemical modification with the creation of covalent bonds between the filler surface and the organic modifier on the other hand. However and as we will see, it is sometimes difficult to clearly evidence the formation of covalent bond during the filler surface modification.

Surface treatment of calcium carbonate by different modifier agents such as fatty acids [10-12], or silanes [13] represents a well-known way to induce a better dispersion of filler in polymer and an improvement of the composite properties [14,15].

Concerning the most common fatty acids used as surface modifiers, and depending of the authors, it is accepted that either the acid derivative is chemisorbed at the surface of the filler or that it reacts with the calcium carbonate to create a layer of the corresponding salt. The identification of a covalent bond is not so obvious. For example *Thomas et al.* [16]

demonstrated that the fatty acids absorb strongly at the surface of the calcium carbonate filler even at 80°C. On the other hand, *Fekete* [17] and *Papirer* [18] suggested that a covalent bond is created through the reaction of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ supposed to be present at the calcium carbonate surface.

Concerning silane treatments, different studies evidenced the role of the nature of the silane coupling agents and of the modification conditions on the final filler surface structures. According to *Demjén et al.* [13], bulky organofunctional groups form a caged, polycyclic, low-molar-mass structure on the surface, while silanes with smaller groups tend to condense into open, ladder type, high molar mass polysiloxane chains. *Blagojevic et al.* [8] indicated that the use of aminopropyltriethoxysilane leads to a high molar mass ladder-type structure around the filler whereas glycidoxypropyltrimethoxysilane leads to low molar mass cyclic structure. Furthermore, *Demjén et al.* [15,19] showed that aminofunctional silane coupling agents adhere much stronger to the surface of the filler. The creation of a silica shell around a calcium carbonate core has also been investigated by *Bala et al.* [20]. These authors used a step-by-step method where the core of calcium carbonate is obtained by carbonation and then the shell of silica is formed from sodium silicate precursor. The formation of a precipitated calcium carbonate surface composed of amorphous silica and calcium fluoride that improves the acid resistance of the filler has also been obtained by *Kim et al.* [21]. The surface modification was performed in that case with fluorosilicic acid.

Filler surface modifications are generally attended to strengthen the filler/matrix interaction by a compatibilizing or a coupling effect. The modifiers are also sometimes used to initiate further reactions such as macromolecular chains polymerization from the filler surface. In that way, *Yu et al.* [22], pre-treated the calcium carbonate filler with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane to initiate styrene polymerisation. The formation of silica which open further functionalization was also studied by *Jiang et al.* [23]. They created silica by treated calcium carbonate with tetraalkoxysilane and then used the silanol groups at the surface of this silica shell to initiate radical polymerisation.

According to the reported literature data, it seems interesting to use silane agents to modify the surface properties of CaCO_3 nanofillers. However, the main parts of the literature studies have only used this way to form a silica shell around the CaCO_3 nanoparticles. The resulting fillers keep then their high polarity and hydrophilicity, making still difficult their individual dispersion in non polar polymer matrices such as polyolefins or fluorinated polymers. In the present work we propose to take benefit of an initial silica shell at the

calcium carbonate surface to further modify the precipitated calcium carbonate filler (PCC) by using an alkoxy silane.

The aim of this study is clearly to decrease the filler surface polarity. The modification is then based on hydrolysis-condensation reactions between the silanol functions located at the silica-modified-PCC surface and alkoxide groups from either fluoro or alkyle silane derivatives. The alkoxy silane linking efficiency and density were investigated for different treatment conditions (different weight ratios of alkoxy silane to calcium carbonate and contact times between the modifying agent and the filler) using different complementary techniques (NMR, IR, XPS, mass balance...). The evolution of the hydrophilicity of the filler was discussed as a function of the alkoxy silane linking density. The water adsorption mechanisms (water adsorption isotherms and water adsorption diffusion rates) were specifically determined and analysed. The water adsorption properties were in particular compared to those of stearic-coated PCC, allowing to discuss the effect of different natures of grafted chains on the filler surface properties. Moreover, stearic-coated PCCs being also the most commonly PCC used for industrial applications, this comparison allowed also to position the properties of these new modified fillers in comparison with these so-called reference properties.

Experimental section

Materials

Uncoated, stearic acid coated, and silica coated precipitated calcium carbonate fillers, whose primary particle diameter was around 70 nm, were provided by Solvay (Salin de Giraud; France). These fillers, with a BET surface area of $18.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, were denoted as PCC-UT, PCC-stearic and PCC-Si, respectively.

The composition of the stearic acid coating corresponded to a blend of carboxylic acids derivatives (65 mol% of stearic acid, 25 mol% of palmitic acid and 10mol% of linoleic acid). The coating amount deposited on the filler was equal to 3wt%.

PCC-Si resulted from the modification of PCC-UT with a solution of sodium silicate (8 wt% of NaO_2 and 26 wt% of SiO_2).

Two alkoxy silanes, listed in Table 1 were used as surface treatment agents. They were purchased from ABCR and used as received. The chemical structure of the two triethoxy silane agents was very similar except that the first one was constituted by a fluorinated chain $[-(\text{CF}_2)_5\text{-CF}_3]$ and the second one by an alkyl chain $[-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3]$.

Table 1

Alkoxysilane coating agents' description

Name	Abbreviation	Formula	purity
1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane	F	$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{CF}_2\right)_5-\text{CF}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	95%
n-octyltriethoxysilane	A	$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	97%

Surface modification process

The surface modifications by the alkoxysilane were performed on PCC-Si fillers. Several experimental parameters such as the reaction time, the alkoxysilane/PCC-Si weight ratio and the stirring method used to disperse the fillers in the modification medium were studied. These parameters are summarized in Table 2. The optimization of the experimental parameters was realized with the perfluoroalkoxysilane.

Typically, 3g of PCC-Si were dispersed in 100 ml of anhydrous toluene for 60 min under vigorous stirring (mechanical stirring or ultrasonic stirring using a 20-kHz ultrasonic generator for 10 min). A defined amount of alkoxysilane was added into the filler dispersion and homogenized for a fixed time at 80°C [24]. Two alkoxysilane/PCC Si weight ratios listed in Table 2 were studied. Then, toluene was evaporated and modified PCC fillers were dried in a vacuum oven at 90°C. A Soxhlet extraction was carried out during 72h with toluene in order to eliminate unreacted alkoxysilane species. The residue was dried in a vacuum oven at 90°C during 4h.

The abbreviations used to name the modified fillers allowed to distinguish the modification protocol parameters (Table 2). All the characterizations were performed on the powders after soxhlet extraction.

Table 2**Experimental conditions used to modify PCC-Si by the perfluorooctyltriethoxysilane**

Name	alkoxysilane: PCC-Si weight ratio	Reaction time (h)	Stirring method
PCC-Fp1	10:20	48	mechanical
PCC-Fp2	3:20	48	mechanical
PCC-Fp3	3:20	24	mechanical
PCC-Fp4	3:20	48	ultrasonic

Characterization

Strongly linked alkoxy silane content determination

The amount of alkoxy silane strongly linked to the PCC surface was determined by mass balance from the alkoxy silane/PCC-Si initial weight ratio and the alkoxy silane residue in the extraction's solvent. Because of the cumulative uncertainties due to weight measurements, this analysis was considered as semi-quantitative.

FTIR analysis

FT-IR spectroscopic analyses were carried out using a Nicolet FT-IR 10 spectrometer from ThermoScientific in the spectral range from 4000 to 500 cm^{-1} . The spectra were the result of 32 scans with a resolution of 4 cm^{-1} . The samples were prepared in the form of KBr pellets. For all samples, the filler/KBr weight ratio was fixed at 2/100 in order to obtain optimized spectra.

^{19}F and ^1H Solid NMR analysis

Solid NMR experiments were performed in order to identify the presence of fluorinated alkoxy silane on PCC surface.

^{19}F and ^1H solid NMR were carried out using a Bruker DSX300 spectrometer with Bruker CP-MAS 4mm probe. The ^{19}F and ^1H spectra were recorded at 12kHz and 10kHz, respectively on 100 mg pre-dried samples. The pre-drying conditions were 2 days in a vacuum oven at 100°C.

X-ray photoelectron spectroscopy analysis

Surface analysis was carried out by XPS using a PHI Quantera SXM spectrometer equipped with a 180° hemispherical electron energy analyzer and a monochromatized Al K α (1486.6 eV) source operated at 15 kV and 4 mA. The analysis spot had a diameter of 200 μm and the detection angle relative to the substrate surface was 45°. Insulating samples were analyzed with dual-beam charge neutralization and the C-C/C-H component of C 1s peak was adjusted to 284.8 eV. Data were evaluated using the PHI MultiPakTM software. The atomic concentrations were determined using sensitivity factors provided with the software.

Transmission electron microscopy (TEM) observations

PCC fillers were imaged by TEM using a Philips CM120 transmission electron microscope with an accelerating voltage of 80 kV. The preparation of the samples consisted in first to a dispersion of PCC in ethanol and then, dispersion was dropped on copper grids.

Water adsorption isotherms determination

Dynamic vapour sorption analyser, DVS Advantage (Surface Measurement Systems), was used to determine the water adsorption isotherms of the reference and modified PCC fillers. The DVS system contains an ultra-sensitive recording microbalance able to measure changes in sample mass. The vapour partial pressure (P) was controlled by mixing dry and saturated nitrogen, using electronic mass flow controllers. The experiments were carried out at 25 °C for water vapour activities, a_w , ranging from 0.1 to 0.9 using steps of 0.1. The initial mass of the samples was approximately 50 mg. The samples were pre-dried in the DVS Advantage by exposure to dry nitrogen until the dry weight of the samples was obtained. A partial pressure of water was established within the apparatus and the water uptake was followed as a function of time. The equilibrium was considered to be reached when changes in mass with time (dm/dt) were lower than $2 \cdot 10^{-4}$ for 10 consecutive minutes. After, water activity was increased automatically to the target value and equilibrated using the same dm/dt criterion. The values of the water uptake at equilibrium per g of dry polymer, obtained at different water activities, a_w , were used to build the water adsorption isotherm.

Results and discussion

The aim of the first part of this work was to optimize the modification of PCC-Si with the perfluoroalkoxysilane. All through this study, various techniques have been used in order to deliver complementary information about the treated fillers. The modification protocol was then extended to octyltriethoxysilane and filler surface properties were determined and compared to those of stearic acid coated PCC (PCC-stearic) in order to discuss the role of the nature of the grafted chains on the filler water adsorption mechanism.

Filler surface modification by the perfluoroalkoxysilane

^{19}F solid NMR analysis was first used to evidence the presence of fluorinated alkoxy silane on modified PCC. As an example, the ^{19}F solid NMR spectrum of PCC-Fp3 presented in Figure 1 depicted three peaks at -76, -115, -120 ppm attributed to CF_3 and CF_2 groups, respectively

[25]. The ^1H solid NMR spectra of PCC-Si and PCC-Fp3 were compared in Figure 2. The peaks observed at 6.3 ppm and 4.7 ppm for PCC-Si are assigned to the hydroxyl resonance of the SiOH group and of physisorbed water, respectively [26]. The second peak disappeared on modified PCC, as the result of the limitation of the PCC hydrophilicity due to the presence of the hydrophobic fluorinated alkoxy silane at the PCC surface.

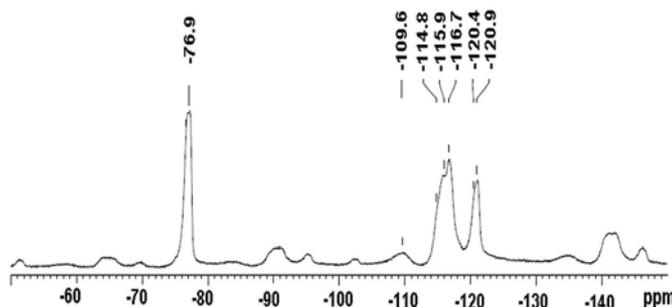


Figure 1 : ^{19}F solid NMR spectra of PCC modified by perfluorooctyltriethoxysilane (PCC-Fp3)

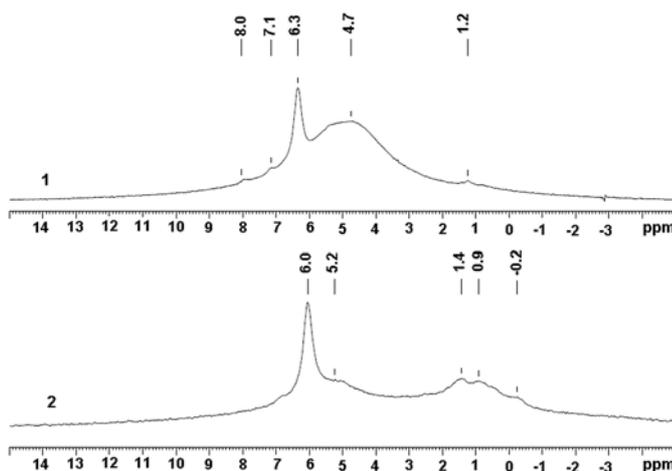


Figure 2 : ^1H solid NMR spectra of 1) perfluorooctyltriethoxysilane modified PCC (PCC-FP3) and 2) PCC-Si

After this qualitative analysis, a quantitative determination of the amount of alkoxy silane that adheres strongly to the PCC surface was made by mass balance. The alkoxy silane amount was calculated for each modification conditions, from the soxhlet purification data. The results are summarized in Table 3.

Three main observations can be drawn from these results: i) the alkoxy silane amount introduced in the medium was large enough to reach the optimum rate of modification. Indeed, the amount of coated alkoxy silane was the same going from an alkoxy silane/PCC-Si ratio value equal to 10:20 (PCC-Fp1) to a ratio value of 3:20 (PCC:Fp2); i.i) the stirring by

ultrasonic irradiation leads to a slight decrease of the modification rate of PCC compared to mechanical stirring; i.i.i) the treatment time had only a slight influence on the PCC modification rate, since increasing the reaction time from 24h to 48h led to increase the alkoxy silane amount at the CCP surface from about 4 to 5wt%. However and as explained in the experimental part, the difference observed between these conditions has to be considered rather small due to the cumulative uncertainties that have to be considered at each step of the mass measurements.

Table 3

Amount of perfluorooctyltriethoxysilane that is strongly linked on PCC surface as a function of the conditions used to modify PCC

Sample	alkoxy silane: PCC-Si weight ratio	Reaction time (h)	Stirring method	Amount of strongly linked alkoxy silane (wt %)
PCC-Fp1	10:20	48	mechanical	5.0
PCC-Fp2	3:20	48	mechanical	5.1
PCC-Fp3	3:20	24	mechanical	3.8
PCC-Fp4	3:20	48	ultrasonic	3.8

Surface composition of coated PCCs was also investigated as a function of the different modification conditions. FTIR spectra of PCC-Si and modified PCCs were compared in Figure 3.

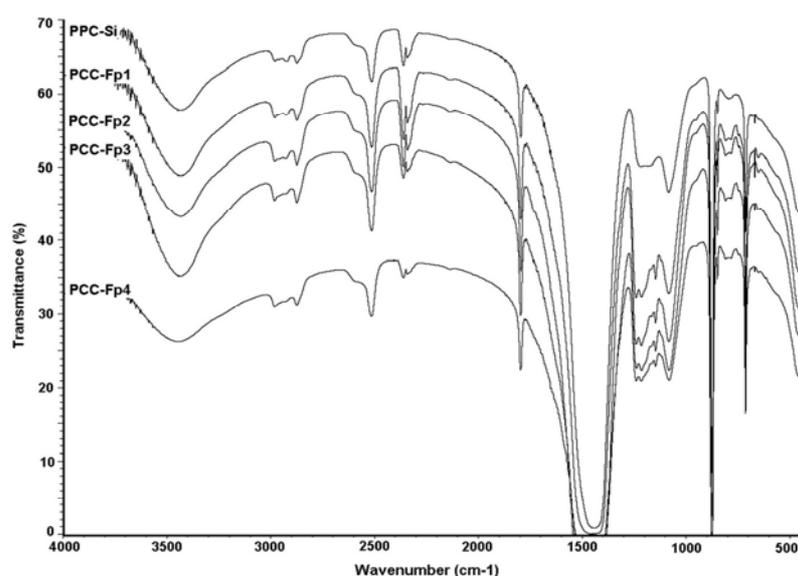


Figure 3 : FTIR spectra of PCC-Si and PCC fillers coated with perfluorooctyltriethoxysilane

As expected, all the FTIR spectra displayed the bands associated to the carbonate anion [27] (713, 874, 1460 cm^{-1}). A vibration band at 3500 cm^{-1} assigned to –OH stretching vibrations was also observed. This band indicates the presence of physisorbed water on all samples. It has to be noted here that contrarily to NMR analysis, that were performed on pre-dried samples, the FTIR data were recorded without sample pre-drying treatment.

The FTIR spectrum of PCC-Si depicted a specific and strong band located between 1000 and 1200 cm^{-1} . This band can be assigned to the Si-O-Si vibration [28].

Two additional bands located at 1215 and 1145 cm^{-1} were observed on the FTIR spectra of the modified PCC fillers. These bands are characteristic of -CF₂- and -CF₃- group vibration of the perfluorooctyltriethoxysilane [29]. The band at 1215 cm^{-1} was very small whereas the second one at 1145 cm^{-1} was more intense, allowing a quantitative analysis of the CCP modification rate. The ratio A_r between the area of the band centered at 1145 cm^{-1} and the area of the CaCO₃ reference peak at 874 cm^{-1} was calculated. The areas of those two bands were measured for each sample thanks to OMNIC software and A_r values are summarized in Table 4. The results confirm the trend we had previously discussed from the mass balance data. Indeed similar A_r values were obtained on all modified CCPs confirming that despite the different modification conditions we used, similar amounts of alkoxy silane chains were strongly linked to the CCP surface.

Table 4

Evolution of A_r values determined as the ratio between the area of the peak at 1145 cm^{-1} and that of the reference peak at 874 cm^{-1} for the CCP modification conditions described in table 2

Sample	A_r
PCC-Fp1	0.012
PCC-Fp2	0.014
PCC-Fp3	0.014
PCC-Fp4	0.010

Surface composition analysis

A detailed analysis of CCP surface was performed using X-ray photoelectron spectroscopy. Table 5 summarizes, for the different CCP fillers, the values of the atomic percentages of C, Ca, O, Si and F species at the filler surface. The atomic percentage values measured on PCC-UT for C, Ca and O are in good agreement with the theoretical composition of calcium carbonate. As expected, Si species were clearly identified on PCC-Si. The Si/Ca ratio value

increased as PCC-Si was modified with the perfluoroalkoxysilane and an additional signal corresponding to fluorinated species was observed in the mean time. The F/Ca ratio value seemed to stay quite constant whatever the modification conditions used.

Table 5

Atomic percentage values determined for C, Ca, O, Si and F elements on PCC-UT, PCC-Si and perfluorooctyltriethoxysilane modified PCCs. Si/Ca and F/Ca ratios are calculated from the atomic percentage values.

Sample	C (%)	Ca (%)	O (%)	Si (%)	F (%)	Si/Ca	F/Ca
PCC-UT	22.8	18.4	58.3	/	/	/	/
PCC-Si	24.9	11.3	55.3	7.4	/	0.65	/
PCC-Fp2	24.5	8.8	42.5	6.6	16.3	0.75	1.85
PCC-Fp3	23.3	9.4	41.8	7.0	17.5	0.74	1.86
PCC-Fp4	22.1	8.7	41.9	6.3	20.1	0.72	2.31

In order to study the filler surface thoroughly, the C 1s, F 1s and O 1s spectra were analysed for PCC-Si and PCC-Fp4 (Figure 4).

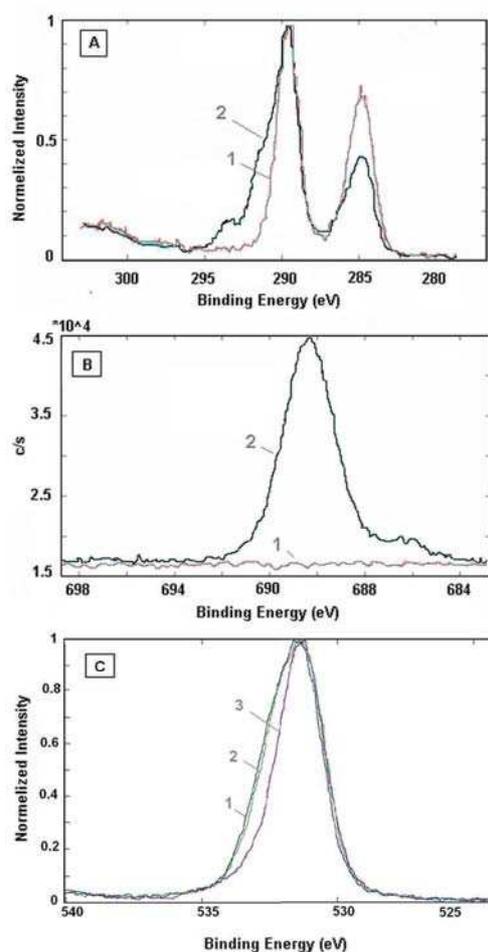


Figure 4 : XPS spectra of 1) PCC-Si, 2) PCC-Fp4 and 3) PCC-UT for (A) C1s ; (B) F1s and (C) O1s

C 1s spectrum displayed two main components for PCC-Si and four contributions for the perfluorooctyltriethoxysilane modified PCC: the peak at 284.8eV can be related to -C/C-H and C-Si groups contained in silicone species [20]. The peak located at 289.6eV can be assigned to CO_3 group of calcium carbonate. The two additional contributions observed for the perfluorooctyltriethoxysilane modified PCC were centered at a 293.5eV and at 291.3eV. These signals can be assigned to $\text{CF}_3\text{-CF}$ and $\text{CF}_2\text{-CF}$ bonds, respectively [30].

As expected, F 1s signal could only be observed for PCC-Fp4. The main contribution at 688.1eV can be related to C-F. The contribution observed at 684eV can be assigned to the fluorure form.

The O 1s spectrum, related to the C-O bonds of calcium carbonate, was mainly centered at 531.5 eV. An enlargement of this peak with a chemical shift towards higher energy position was observed for the filler containing silicone derivatives. This trend was assigned to the

contribution of Si-O bonds. This shift is in agreement with the study of *Wu et al.* [31] who attributed this modification of energy to chemical interaction between the modifying agent and the calcium carbonate.

The weight amount of each element was calculated from XPS data thanks to the following equation. The results are given in Table 6 for Si and F species.

$$C_A = \frac{\text{atomic}\%_A \times M_A}{\sum [\%atomique_{species} \times M_{species}]} \quad (1)$$

The amount of strongly linked alkoxy silane, D_{alkoxy} , expressed in mmol.m^{-2} , was calculated for the different perfluoroalkoxysilane modified fillers. D_{alkoxy} was calculated first by equation (2), considering the difference of Si weight amount between the modified and non modified filler.

$$D_{alkoxy; Si} = \frac{[C_{Si, PCC-Fp} - C_{Si, PCC-Si}]}{M_{Si} \times S} \quad (2)$$

In equation (2), M_{Si} and S represent the molar mass of silicon atom and the specific surface area of calcium carbonate before modification (e.g. $18.9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), respectively.

The amount of strongly linked perfluorooctyltriethoxysilane was also calculated from the amount of fluor, C_F , detected on modified PCC surface (Equation 3):

$$D_{alkoxy; F} = \frac{C_F}{M_F \times 13 \times S} \quad (3)$$

$D_{alkoxy; Si}$ and $D_{alkoxy; F}$ values are reported in Table 6. As expected, D values calculated from equations 2 and 3 were in the same order of magnitude. Furthermore, in agreement with mass balance data, these values did not depend on the experimental modification conditions. Moreover, we could observe that the Si amount brought by the perfluorooctyltriethoxysilane was much lower than the Si content that was initially measured on PCC-Si fillers.

The amount of linked perfluoroalkoxysilane was also expressed in mg.m^{-2} , as it is the most usually unit used to characterize filler surface modifications. For this calculation, different hypotheses were considered from the general reaction presented in Figure 5. The amount of alkoxy silane linked to PCC depends indeed on the hydrolysis-condensation degree of the alkoxy silane and different reactions can then occur. These reactions can involve one silanol on PCC surface and one hydrolyzed group of the modifier agent or they can concern all

hydrolyzed groups on the alkoxy silane. In this study, we have calculated the amount of linked perfluoroalkoxysilane by considering two extreme cases: in the first case, only one alkoxide group reacts with one silanol on the PCC surface (scheme T1 in Figure 5). Here, we can hypothesize that a star disposition of alkoxy silane around the PCC surface is created. In the second case, all the alkoxide groups of the silane agent are expected to react (scheme T3 in Figure 5). This last case should lead to the formation of a PCC core/alkoxysilane shell structure.

The resulting $D_{\text{alkoxy, T1}}$ and $D_{\text{alkoxy, T3}}$ values are reported in Table 6. As it was expected, $D_{\text{alkoxy, T3}}$ values were lower than $D_{\text{alkoxy, T1}}$ values. These two extreme values defined the range of perfluoroalkoxysilane amount linked at the filler surface as function of the alkoxy silane condensation degree and of the possible morphologies developed at the CCP surface (from star-like to core-shell structure). TEM analyses were performed in order to observe the nanofillers after the perfluoroalkoxysilane treatment.

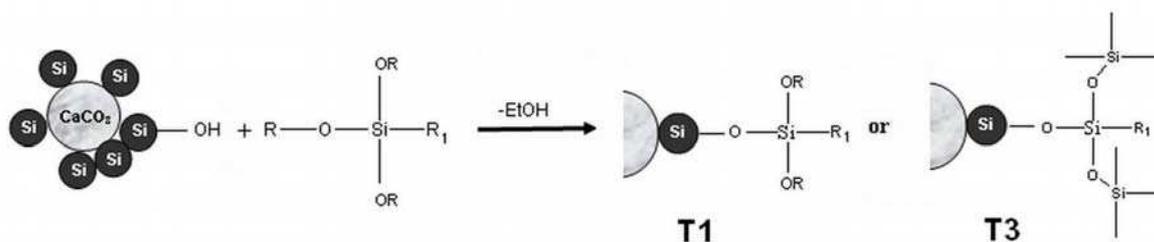


Figure 5: Expected alkoxy silane grafting reactions on PCC-Si; $R = C_2H_5$ and $R_1 = C_8H_4F_{13}$. Two extreme cases are represented: T1 and T3

Table 6

Amount of perfluorooctyltriethoxysilane that is strongly linked to the PCC surface. The calculations were done from XPS data considering the different reaction routes presented in Figure 5.

Name	C_{Si} (wt%)	C_F (wt%)	$D_{\text{alkoxy,Si}}$ (mmol.m ⁻²)	$D_{\text{alkoxy,F}}$ (mmol.m ⁻²)	$D_{\text{alkoxy,Si}}$ (mg.m ⁻²)		$D_{\text{alkoxy,F}}$ (mg.m ⁻²)	
					$D_{\text{alkoxy, T1}}$	$D_{\text{alkoxy, T3}}$	$D_{\text{alkoxy, T1}}$	$D_{\text{alkoxy, T3}}$
					T1	T3	T1	T3
PCC Si	11.09	/	/	/	/	/	/	/
PCC-Fp2	12.31	21.28	0.023	0.035	11.7	9.7	17.9	14.7
PCC-Fp3	14.76	21.40	0.029	0.037	14.8	12.2	18.8	15.6
PCC- Fp4	12.61	26.5	0.022	0.043	11.2	9.3	22.9	18.9

Morphology evolution

The TEM micrographs of PCC- UT, PCC-Si and PCC-Fp4 are shown in Figure 6. First, TEM analysis confirms that for all fillers, the average size of an elementary particle is around 70nm.

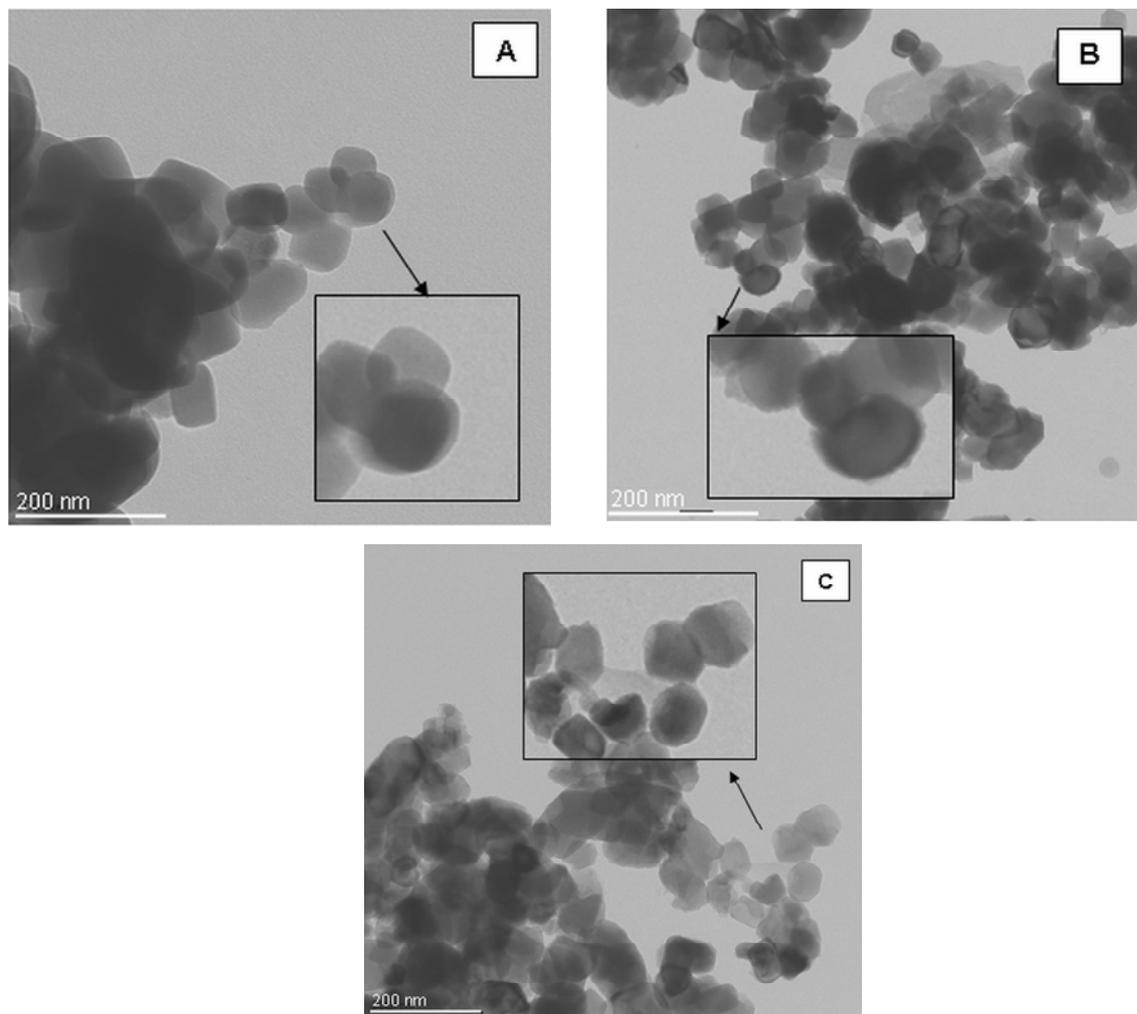


Figure 6 : TEM micrographs of (A) uncoated CaCO_3 (PCC-UT) ; (B) CaCO_3 coated with SiO_2 (PCC-Si); and (C) modified CaCO_3 with a perfluorooctyltriethoxysilane (PCC-Fp4)

Significant differences were not easy to evidence from these images (Figure 6A, B&C). Indeed, in TEM analysis, the brightness of a substance depends on its atomic number and optical properties. The refractive indexes of CaCO_3 and SiO_2 being similar, it was then difficult to observe significant contrast differences on the TEM images of the fillers. However, a careful examination of the TEM micrographs of each sample showed some specific trends. The shape of PCC-UT was regular and well defined (Figure 6A) whereas it

appeared as more irregular in the case of PCC-Si (Figure 6B). This difference could be assigned to the presence of a SiO₂ shell around CaCO₃ core particles. These observations are in agreement with the results obtained by *Jiang et al.* [23] and *Bala et al.* [20].

The morphology of the perfluorooctyltriethoxysilane modified CaCO₃ particles was very similar to that of the PCC-Si particles. On the TEM micrograph (Figure 6C) and in the zoom zone, the filler shape was here again irregular. Moreover, the detailed analysis of the TEM images seemed to indicate a slight reduction of the filler aggregation phenomenon. This observation could be connected with the raising of hydrophobicity of PCC upon perfluorooctyltriethoxysilane addition. As a consequence, the surface energy could be reduced, limiting the filler agglomeration. This observation is in agreement with previous literature data, especially with the results of the work of *Wang et al.* [32]. These authors evidenced restricted filler aggregation phenomena with a calcium carbonate modified with 2.7wt% of isopropyltrioleoyl titanate.

To conclude, all these complementary analyses showed the efficiency of the treatment conditions we used to modify PCC surface and in particular the possibility to strongly bind perfluoroalkylsilane chains on the PCC surface. We will in the following part of our work show the consequences of these surface modifications on the filler hydrophilicity and we will also discuss the influence of different natures of grafted chains on these properties.

Influence of PCC surface modification on the water adsorption properties for different natures of grafted chains

The water adsorption properties of the perfluorooctyltriethoxysilane modified PCCs were determined and first compared to those of PCC-Si filler. Figure 7 shows the water adsorption isotherms characteristic of the different fillers (PCC-Si on one hand and PCC-Fp1 to PCC-Fp4, on the other hand). The perfluoroalkoxysilane coating leads to a significant decrease of the water adsorption capacity. As expected from previous discussion, no great differences were observed as a function of the modification conditions.

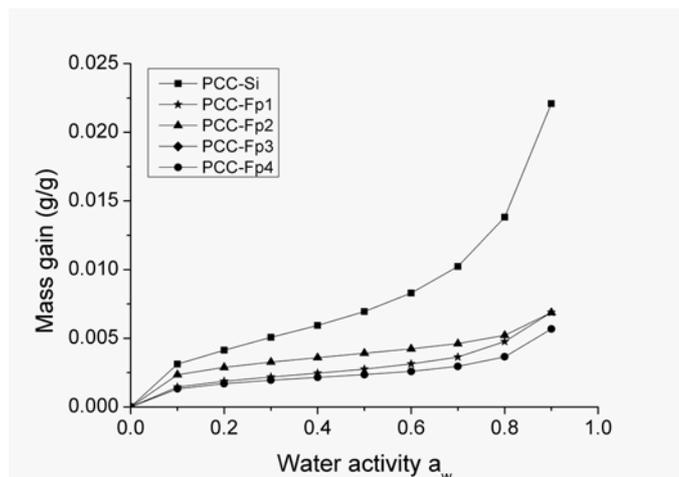


Figure 7 : Water adsorption isotherms of PCC-Si and perfluorooctyltriethoxysilane modified fillers

In order to enlarge our analyses of the water adsorption process, we extended the comparison and discussion of water adsorption properties and the following PCC series was considered: untreated PCC-UT, PCC-Si, PCC-Fp3, PCC-A, and PCC-stearic. PCC-A corresponded to PCC-Si that was modified with n-octyltriethoxysilane, according to the same modification conditions than those used for PCC-Fp3. The amount of alkylalkoxysilane grafted on the PCC surface was determined by mass balance. It was equal to 5 wt%, and was then similar to that obtained with perfluorooctyltriethoxysilane. Thus, the comparison of the properties of PCC-Fp3 and PCC-A should allow to study the effect of the silane chains chemical structure on water adsorption properties. PCC-stearic corresponded to PCC filler coated with stearic acid (coated amount = 3 wt%). This last modified filler is the most commonly PCC used. Thus, PCC-stearic properties were taken as the reference properties to be reached for practical applications. The adsorption isotherms of the different PCC are represented in Figure 8.

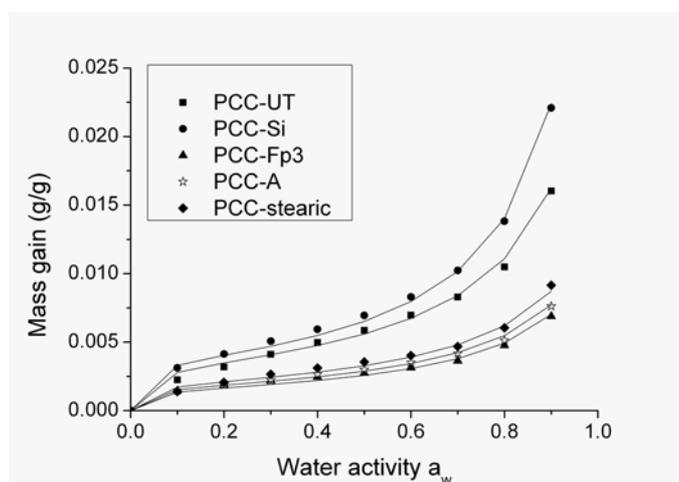


Figure 8 : Water adsorption isotherms at 25°C of unmodified PCC (PCC-UT), PCC-Si and coated PCC : PCC-Fp3 ; PCC-A ; PCC-stearic

All the curves had a sigmoid shape that corresponded to a type II isotherm according to the Brunauer, Emmett, and Teller classification [33]. The BET II model results from the contribution of two adsorption mechanisms: the dual-mode adsorption mechanism (that is a combination of Langmuir sorption and Henry law) and Flory-Huggins contributions, which is representative of water aggregation. Thus according to BET II type model, the water molecules were at first strongly adsorbed on specific sites (Langmuir's sites corresponding to polar groups at the filler surface). This first step corresponded to the concave part of the isotherm at low water activity. For medium activity ($0.2 < a_w < 0.5$), the curves had a linear shape related to Henry contribution. Then at higher activity, an increase of adsorbed water amount was observed, which was related to the formation of water multilayers.

In the water activity range from 0 to 0.4, the amount of adsorbed water was higher for PCC-UT and PCC-Si in comparison with the alkoxysilane (PCC-Fp3, PCC-A) or stearic (PCC-stearic) modified PCC fillers. This behaviour should be related to the decrease of available sorption polar Langmuir's sites on this modified fillers' surface. The slope of the linear part of the isotherm observed at medium activity was lower for the alkoxysilane and stearic coated PCC compared to PCC-UT and PCC-Si. At high activity, the water uptake corresponding to the water-multilayer process was also highly limited for these modified fillers. In order to discuss more precisely the water adsorption mechanism involved for this filler series, all isotherms were modelled using Guggenheim-Anderson-de Boër (GAB) equation. Indeed, the more classical BET and modified BET equations did not allow to accurately describing the water adsorption isotherms of the fillers in all the range of water activity. Such observations were often reported in the literature [34].

GAB equation is widely used for describing water sorption in polymers [35,36] and also water adsorption on powders [37], such as food powders or fillers [38].

$$M(a) = \frac{a_{GAB} C_{p,GAB} k a_w}{(1 - k a_w)} \frac{1}{1 + (C_{p,GAB} - 1) k a_w} \quad (4)$$

where $M(a)$ is the mass uptake, $C_{p,GAB}$ is the Guggenheim constant, k is a dimensionless GAB parameter related to the heat of sorption in the multilayer region and a_{GAB} is the water content corresponding to saturation of all primary adsorption sites by one water molecule.

The values of a_{GAB} , $C_{p,GAB}$ and k were determined by fitting the experimental curves according to the software Tablecurve 2D. Therefore, each isotherm was described analytically by GAB equation. To evaluate the accuracy of GAB model to describe the experimental water adsorption isotherms, the mean relative deviation (MRD) was calculated. MRD is defined by:

$$MRD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Mi - Mpi|}{Mi} \quad (5)$$

where Mi is the experimental value, Mpi is the predicted value and n is the number of experimental data.

a_{GAB} , $C_{p,GAB}$, k and the associated MRD calculated values were reported in Table 7 for each filler.

Table 7

GAB's model constants (a_{GAB} , $C_{p,GAB}$ and k) and MRD values determined for the different CCPs. S is the specific surface of the fillers determined from a_{GAB} values.

PCC powder	a_{GAB}	$C_{p,GAB}$	k	MRD (%)	S (m ² /g)
PCC- UT	0.315	49.01	0.890	6.5	15.6
PCC- Si	0.354	53.38	0.936	4.1	17.5
PCC-Fp3	0.15	52.87	0.874	6.0	7.4
PCC-A	0.166	53.86	0.872	3.5	8.2
PCC-stearic	0.190	50.01	0.870	6.9	9.4

The values of MRD were inferior to 10%, which showed that GAB model allowed, whatever the filler, an accurate description of the experimental isotherms in all the range of activity. As expected, the lowest values of a_{GAB} were obtained for PCC-Fp3, PCC-A and PCC- stearic confirming the decreasing number of polar sites for water binding in presence of the silane or fatty acid coatings [39]. a_{GAB} values were rather similar for PCC-UT and PCC-Si and corresponded to about twice the values obtained for the modified fillers. The parameters $C_{p,GAB}$ and k were similar for all PCC fillers.

GAB parameters were used to calculate the specific surface of the fillers on one hand, and to analyze the water multilayer process that took place at high activity, on the other hand.

The specific surface S was calculated for each filler from the value of the monolayer capacity a_{GAB} , using equation 6 [38]. S values were reported in Table 7

$$S = \frac{(a_{GAB} / 100) \times A \times N}{M} \quad (6)$$

where, A is the area of a water molecule (14.8\AA^2), N the Avogadro number and M the water molar mass ($18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

The calculated specific area of PCC-UT was in agreement with the value given by the supplier ($18.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). S value determined for PCC-Si was in the same order of magnitude than that obtained for PCC-UT. The specific area of the coated PCC (PCC-stearic, PCC-A and PCC-Fp3) was divided by a factor 2 in comparison with the specific area of PCC-UT. These results could be again related to the more hydrophobic character of these surface modified fillers.

The multilayer process occurring at high water activity was analyzed according to Zimm and Lundberg [40,41] approach. These authors developed a method that gives an interpretation of the solution thermodynamic behavior from the shape of the experimental isotherm and they defined the clustering function as follows:

$$\frac{G_s}{V_s} = -(1 - \Phi_s) \left[\frac{\partial(a_w / \Phi_s)}{\partial a_w} \right]_{p,T} - 1 \quad (7)$$

where G_s is the cluster integral and V_s is the partial molecular volume of water molecules at constant pressure p and temperature T . Φ_s is the volume fraction of the water molecules.

A G_s/V_s value higher than -1, means that water molecules have a tendency to agglomerate and $G_s\Phi_s/V_s$ defines the mean number of molecules in excess. The mean cluster size (MCS) can then be evaluated by the following equation:

$$MCS = 1 + \left(\frac{\Phi_s G_s}{V_s} \right) \quad (8)$$

MCS can be expressed from GAB parameters, according to the following equation [36]:

$$MCS = \frac{(\rho_s / \rho_p)^2}{M^2 (1 + (\rho_s / \rho_p) / M)^2} \times \left[1 - \frac{M}{a_{GAB} C_{p,GAB}} (-2ka_w (C_{p,GAB} - 1) - 2 + C_{p,GAB}) \right] \quad (9)$$

where, ρ_s and ρ_p are the densities of water molecules and PCC fillers, respectively.

The plots of MCS versus water activity were presented in Figure 9, for the different PCC fillers. The formation of the first water monolayer took place for MCS lower than 1. The multilayer formation process occurred as soon as MCS was higher than 1. The formation of water multilayer was slightly favoured on PCC-Si surface. Indeed, for this filler, MCS reached the value of 1 at a slightly lower activity compared to the other fillers and MCS value increased a little more rapidly as a function of a_w .

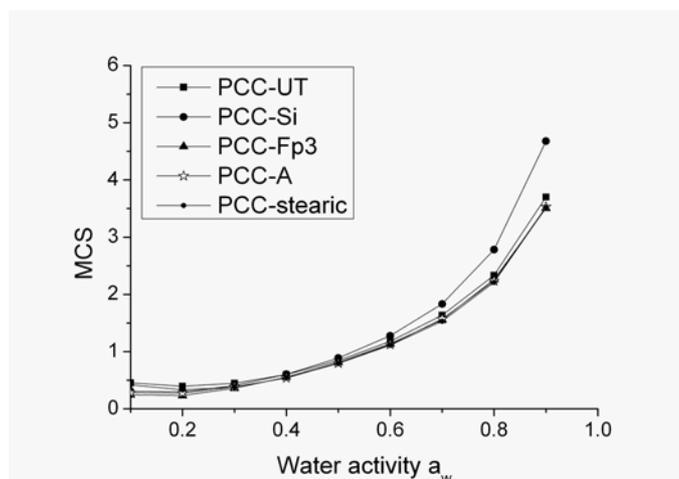


Figure 9 : Evolution of MCS calculated from GAB's equation as function of a_w for the different PCC fillers

In order to analyze the water adsorption rate, the time at half adsorption was determined for the different fillers in the all range of water activity (Figure 10). This kinetic parameter was discussed as a function of the water adsorption mechanism. The values of $t_{1/2}$ were globally low, meaning that the water adsorption phenomenon was fast whatever the considered filler. Two domains could be distinguished on the curves. The values of $t_{1/2}$ remained constant and similar for all the fillers at low activity ($a_w < 0.5$). In this domain, the water molecules adsorbed strongly on the polar sites of the filler surface and they progressively constituted the first water monolayer on the filler surface. As the polar sites were more numerous on PCC-UT and PCC-Si compared to PCC-Fp3, PCC-A and PCC-stearic, the amount of water molecules involved in the first water monolayer was more important for these two first fillers leading to a higher value of specific surface determined from water adsorption data. The first monolayer formation was complete at the activity of about 0.5 for all fillers. The water multilayer formation occurred then at higher activity, explaining the increase of $t_{1/2}$ values as a function of the water activity. The multilayer formation was slightly favoured for PCC-Si, leading to slightly higher values of $t_{1/2}$ and MCS compared to the other fillers. However, the differences observed between the different fillers remained rather small.

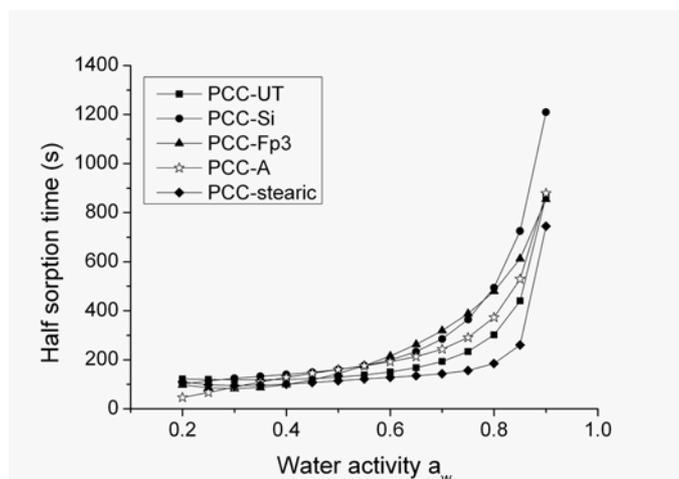


Figure 10 : Evolution of half adsorption time as function of a_w for the different PCC fillers : PCC-UT, PCC-Si, PCC-Fp3, PCC-A and PCC-stearic

Finally, the detailed analysis of the mechanism involved in the water adsorption process clearly enlightened the importance of the first adsorption step. Indeed, this first step, devoted to the first water monolayer formation, determined in fact the total amount of water adsorbed on the filler surface. Indeed, for the more hydrophobic fillers, the number of water molecules involved in the formation of the first water adsorbed monolayer was limited, limiting also the number of water molecules concerned with the formation of the further multilayers. However, the water adsorption kinetics and the water multilayer formation mechanism remained similar for all the fillers as they involved the same types of interactions (interactions between the water and the polar species at the PCC surface at low activity and then interactions between water and adsorbed water molecules, at high activity). It could finally be observed that PCC modified by alkoxy silane (PCC-Fp3 and PCC-A) behave, from a water adsorption point of view, as PCC coated with stearic acid. This result represented a very interesting point for nanocomposite applications. Indeed, thanks to the alkoxy silane grafting, the PCC hydrophilic character could be significantly reduced and it became similar to that of stearic coated PCC. However, the use of alkoxy silane offered the possibility to change the nature of the molecular chains that were strongly bonded on PCC surface. This could allow to tailor the interface and the affinity between the grafted PCC filler and different polymer matrices. Thanks to this approach, a wide range of polymers could then be potentially combined with these new modified PCC fillers.

Conclusion

Hydrophobic calcium carbonate fillers were successively synthesized through hydrolysis-condensation reactions. These modifications were performed on an initially silica coated PCC nanofiller (PCC-Si) for two different alkoxy silanes: perfluorooctyltriethoxysilane and octyltriethoxysilane. FTIR and mass balance analyses showed that the modification conditions we used allowed to obtain an optimum content of strongly bonded silane at the filler surface. The amount of linked alkoxy silane was equal to roughly 5 wt% whatever the modification conditions and the alkoxy silane used.

XPS analysis allowed to calculate from both Si and F atomic percentage values the density of perfluorooctyltriethoxysilane linked at the filler surface. A good agreement was obtained between the two calculated values which were around 0.03 mmol.m^{-2} for all perfluoroalkoxy silane modified fillers. This low amount of linked alkoxy silane could not be detected by TEM observation. Indeed, the shape of the modified fillers was similar to that observed on PCC-Si, with irregular outlines in comparison with neat PCC. However, after perfluoroalkoxy silane treatment, a slight reduction of the filler aggregation phenomenon was noticed. The effects of perfluoro- and alkyl-alkoxy silane surface treatments were evaluated on the filler water adsorption properties. These treatments led to a significant decrease of the hydrophilic character of PCC. The water adsorption properties of the modified fillers became similar to those of standard stearic coated PCC. The detailed analysis of the water adsorption kinetic and of the water location at the filler surface allowed to clearly evidence the importance of the first water adsorption step on the global water adsorption mechanism. Indeed, the number of water layers adsorbed at the PCC fillers calculated from GAB and Zimm and Lundberg equations were rather similar for all fillers. However the number of water molecules involved in the formation of the first water monolayer and the subsequent ones strongly differed as a function of the fillers.

Finally alkoxy silane treatments allowed to highly decrease the PCC hydrophilic character, offering also the possibility to tailor the polymer/filler interactions for further nanocomposites applications.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Pierre Alcouffe and the 'centre technologique des microstructures' of the University of Lyon 1 for the TEM analysis. We also gratefully acknowledge the 'Science et Surface' laboratory for the assistance in the XPS measurements.

Reference List

- [1] R.N.Rothon, Mineral fillers in thermoplastics: Filler manufacture and characterisation, SPRINGER-VERLAG BERLIN, BERLIN, 1999.
- [2] Katz H.S. and Milewski J.V., Handbook of fillers for plastics, Van Nostrand Reinhold company, 1987.
- [3] C.Albano, J.Gonzalez, M.Ichazo, C.Rosales, C.U.de Navarro and C.Parra, Composite Structures, 48 (2000) 49.
- [4] D.Garcia-Lopez, J.C.Merino and J.M.Pastor, Journal of Applied Polymer Science, 88 (2003) 947.
- [5] C.Han, J.Wang, Y.Shen and X.Wu, 36 (2008).
- [6] K.Scharlach and W.Kaminsky, Journal of Zhejiang University-Science A, 8 (2007) 987.
- [7] X.L.Xie, Q.X.Liu, R.K.Y.Li, X.P.Zhou, Q.X.Zhang, Z.Z.Yu and Y.W.Mai, Polymer, 45 (2004) 6665.
- [8] S.Blagojevic, e-polymers, no.036 (2004).
- [9] H.Sawada, Y.Shikauchi, H.Kakehi, Y.Katoh and M.Miura, Colloid and Polymer Science, 285 (2007) 499.
- [10] M.A.Osman, Chem. Mater, 14 (2002) 4408.
- [11] Z.S.Hu, X.Y.Zen, J.Gong and Y.L.Deng, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 351 (2009) 65.
- [12] C.Y.Wang, C.Piao, X.L.Zhai, F.N.Hickman and J.Li, Powder Technology, 198 (2010) 131.
- [13] Z.Demjen, B.Pukanszky, E.Foldes and J.Nagy, Journal of Colloid and Interface Science, 190 (1997) 427.
- [14] B.Pukanszky and E.Fekete, Polymers & Polymer Composites, 6 (1998) 313.
- [15] Z.Demjen and B.Pukanszky, Polymer Composites, 18 (1997) 741.
- [16] M.M.Thomas, J.A.Clouse and J.M.Longo, Chemical Geology, 109 (1993) 201.
- [17] E.Fekete, B.Pukanszky, A.Toth and I.Bertoti, Journal of Colloid and Interface Science, 135 (1990) 200.
- [18] E.Papirer, J.Schultz and C.Turchi, European Polymer Journal, 20 (1984) 1155.
- [19] Z.Demjen, B.Pukanszky and J.Nagy, Polymer, 40 (1999) 1763.
- [20] H.Bala, Y.S.Zhang, H.B.Ynag, C.Y.Wang, M.G.Li, X.T.Lv and Z.C.Wang, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 294 (2007) 8.
- [21] D.S.Kim and C.K.Lee, Applied Surface Science, 202 (2002) 15.
- [22] J.Yu, J.Yu, Z.X.Guo and Y.F.Gao, Macromolecular Rapid Communications, 22 (2001) 1261.
- [23] L.Jiang, K.Pan and Y.Dan, Colloid and Polymer Science, 285 (2006) 65.
- [24] J.L.Valentin, M.A.Lopez-Manchado, P.Posadas, A.Rodriguez, A.M.Marcos-Fernandez and L.Ibarra, Journal of Colloid and Interface Science, 298 (2006) 794.
- [25] I.Chehidi, H.Zoghalmi, M.M.Chaabouni and A.Baklouti, Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 181 (2006) 2273.
- [26] H.Rosenberger, G.Scheler, H.B³rger and M.Jakob, Colloids and Surfaces, 12 (1984) 53.
- [27] M.Gilbert, I.Sutherland and A.Guest, Journal of Materials Science, 35 (2000) 391.
- [28] F.Massines, N.Gherardi, A.Fornelli and S.Martin, Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 1855.
- [29] A.K.Gnanappa, C.O'Murchu, O.Slattey, F.Peters, B.szalFs-Kiss and S.A.M.Tofail, Polymer Degradation and Stability, 93 (2008) 2119.
- [30] A.L.Qu, X.F.Wen, P.H.Pi, J.Cheng and Z.R.Yang, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 345 (2009) 18.
- [31] W.Wu and S.C.Lu, Powder Technology, 137 (2003) 41.
- [32] N.Y.Wang, Q.Y.She, H.P.Xu, Y.M.Yao, L.Q.Zhang, X.W.Qu and L.C.Zhang, Journal of Applied Polymer Science, 115 (2010) 1336.
- [33] S.Brunauer, L.S.Deming, W.E.Deming and E.Teller, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 1723.
- [34] S.Basu, U.S.Shivhare and A.S.Mujumdar, Drying Technology, 24 (2006) 917.
- [35] C.Zepa, F.Gouanve and E.Espuche, Journal of Applied Polymer Science, 112 (2009) 2044.
- [36] S.Despond, E.Espuche, N.Cartier and A.Domard, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 43 (2005) 48.
- [37] Rahman M.S., CRC Press, Boca Raton FL, 2010, Ch. Food Properties Handbook.
- [38] E.Picard, H.Gauthier, J.F.Gerard and E.Espuche, Journal of Colloid and Interface Science, 307 (2007) 364.
- [39] A.H.Al-Muhtaseb, W.A.M.Mcminn and T.R.A.Magee, Journal of Food Engineering, 61 (2004) 297.
- [40] B.H.Zimm and J.L.Lundberg, Journal of Physical Chemistry, 60 (1956) 425.
- [41] Lundberg J L, Pure Appl Chem, 31 (1972) 261.

B.3.3 - Conclusion et choix des CCP

Les différents carbonates de calcium précipité susceptibles d'entrer dans la composition des nanocomposites ont été caractérisés en détails.

Il a été montré que les traitements de surface de type organiques sont efficaces pour réduire l'hydrophilie de ces charges. Par ailleurs, quel que soit le polymère choisi, le traitement de surface d'une charge minérale par un agent organophile facilitera leur mélange et augmentera leur affinité.

Du fait de la différence de nature chimique entre les deux polymères choisis, le choix des CCP utilisés dans les nanocomposites à base de polylactide ou de polyfluorure de vinylidène ne peut être abordé de la même manière :

- Le polylactide (PLA) est un polymère fortement hydrolysable et présentant une certaine polarité. Il peut donc se dégrader facilement pendant l'étape de mise en oeuvre en présence d'eau. L'ajout d'un CCP enrobé plus hydrophobe en comparaison du CCP référence pourrait donc permettre de limiter l'hydrolyse du PLA et de favoriser l'affinité des charges avec le polymère. Ainsi, pour le système PLA/CCP, notre choix se dirigera vers les CCP enrobés stéarine qui sont, comme nous l'avons montré, les plus hydrophobes. De plus, il semble également intéressant d'étudier l'affinité PLA avec le CCP enrobé poly(ϵ -caprolactone) du fait de la structure chimique proche de la PCL avec le PLA.

- Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un polymère très hydrophobe. La dispersion d'une charge minérale hydrophile dans ce polymère ne sera donc pas aisée. Dans le cas des systèmes PVDF/CCP, le choix des CCP s'oriente donc vers les CCP-S et CCP-SPVP. Le CCP-F traité en surface par un alcoxy silane fluoré sera également étudié. En effet, la présence du fluor en surface du CCP pourrait améliorer l'affinité charge/polymère et faciliter la dispersion des CCP dans le PVDF

Pour chaque système, on utilisera en référence, la charge non traitée (CCP-NT) ainsi que le CCP-S qui est l'une des charges enrobé stéarine standard utilisée par SOLVAY.

Références bibliographiques

- [1] N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara and E. Tobita, *Physical and mechanical properties of poly(L-lactic acid) nucleated by dibenzoylhydrazide compound*. Journal of Applied Polymer Science 103, 244-250 (2007).
- [2] B. Kalb and A. J. Pennings, *General Crystallization Behavior of Poly(L-Lactic Acid)*. Polymer 21, 607-612 (1980).
- [3] P. Costa, J. Silva, V. Sencadas, C. M. Costa, F. W. J. van Hattum, J. G. Rocha and S. Lanceros-Mendez, *The effect of fibre concentration on the alpha to beta-phase transformation, degree of crystallinity and electrical properties of vapour grown carbon nanofibre/poly(vinylidene fluoride) composites*. Carbon 47, 2590-2599 (2009).
- [4] K. Pielichowska, S. Gkowinkowski, J. Lekki, D. Binias, K. Pielichowski and J. Jenczyk, *PEO/fatty acid blends for thermal energy storage materials. Structural/morphological features and hydrogen interactions*. European Polymer Journal 44, 3344-3360 (2008).
- [5] M. Gilbert, I. Sutherland and A. Guest, *Characterization of coated particulate fillers*. Journal of Materials Science 35, 391-397 (2000).
- [6] C. S. Wu, *Preparation and Characterization of a Polycaprolactone/C-60 Composite and its Improved Counterpart (PCL-NH₂/C-60-OH)*. Journal of Applied Polymer Science 115, 3489-3499 (2010).
- [7] H. D. Peng, Y. Han, T. X. Liu, W. C. Tjiu and C. B. He, *Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide/polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation*. Thermochimica Acta 502, 1-7 (2010).
- [8] J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil and J. Y. Lallemand, *Nmr-Study of the Sol-Gel Polymerization*. Journal of Non-Crystalline Solids 89, 345-360 (1987).
- [9] A. M. Buckley and M. Greenblatt, *The Sol-Gel Preparation of Silica-Gels*. Journal of Chemical Education 71, 599-602 (1994).
- [10] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli and S. Martin, *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*. Surface & Coatings Technology 200, 1855-1861 (2005).
- [11] Picard E. Etude et modelisation du transport de petites molecules dans des nanocomposites a charges lamellaires: optimisation des propriétés barrière. 2007.
Ref Type: Thesis/Dissertation
- [12] A. H. Al-Muhtaseb, W. A. M. Mcminn and T. R. A. Magee, *Water sorption isotherms of starch powders - Part 1: mathematical description of experimental data*. Journal of Food Engineering 61, 297-307 (2004).

Chapitre C

Nanocomposites à base de PLA

Ce chapitre est consacré à la formulation et à l'étude des nanocomposites à base de polylactide (PLA).

La première partie de ce chapitre propose une synthèse de données bibliographiques spécifiques aux systèmes composites à base de PLA selon deux axes. Le premier axe vise à faire un état de l'art des études concernant les composites PLA/carbonate de calcium. Le second axe traitera plus spécifiquement de l'influence de l'ajout de charges minérales sur la microstructure du PLA, ainsi que sur ses propriétés de transport.

La deuxième partie de ce chapitre présentera les morphologies et propriétés des nanocomposites PLA/carbonate de calcium précipité que nous avons préparés selon différents procédés de mise en œuvre et pour différents traitements de surface des charges.

Dans ce chapitre, trois grands thèmes seront abordés :

- L'état de dispersion des nanocharges, qui sera mis en relation avec les paramètres de mise en œuvre des matériaux, ainsi qu'avec le type de traitement de surface des CCP.
- Les effets de l'ajout de CCP et des procédés de mise en œuvre sur la microstructure de la matrice polymère
- L'évolution des propriétés de transport de gaz des matériaux qui sera corrélée aux caractéristiques structurales et morphologiques mentionnées ci-dessus.

Il sera ainsi possible, à la lumière de l'ensemble de nos résultats, de mieux cerner les paramètres essentiels à l'amélioration des propriétés barrière dans le cas des composites PLA/carbonate de calcium précipité.

Le schéma ci-dessous résume la stratégie d'étude suivie dans le cas de l'élaboration et de la caractérisation des composites PLA/CCP.

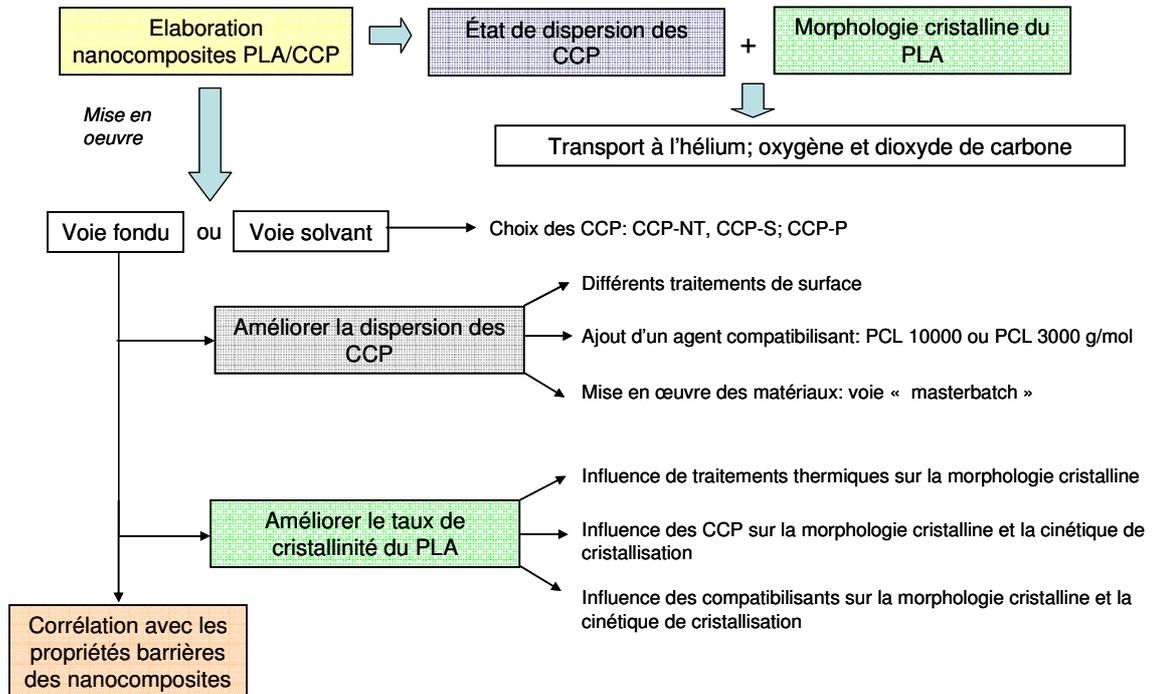


Figure 1 : Schéma récapitulatif de la stratégie d'étude suivie pour l'élaboration et la caractérisation des composites PLA/CCP

C.1 - Bibliographie	140
C.1.1 – Les composites à base de polylactide et de CaCO₃	140
C.1.1.1 – Dispersion de carbonate de calcium dans le PLA	141
C.1.1.2 - Effets des charges carbonate de calcium sur les propriétés du matériau	144
i - Effet sur les propriétés mécaniques	144
ii - Effets sur la stabilité thermique	147
C.1.2 - Effet de l'introduction de charges sur la structure cristalline du PLA	149
C.1.2.1 - Morphologie cristalline du PLA	150
i - Cristallisation en conditions non isothermes	151
ii - Cristallisation en conditions isothermes	152
C.1.2.2 - Modification du taux de cristallinité et de la vitesse de cristallisation en présence de charges minérales	154
i - Effet de l'ajout de charges sur la cinétique de cristallisation en condition non isotherme	155
ii - Effet de l'ajout de charges sur la cinétique de cristallisation en condition isotherme	156
C.1.3 - Propriétés barrière du PLA et de ses composites	159
C.1.3.1 - Effet de la cristallinité du PLA sur les propriétés barrière	160
C.1.3.2 - Effet de l'incorporation de charges minérales sur les propriétés barrière	162
C.1.4 – Conclusion	165
C.2 - Partie expérimentale	166
C.2.1 – Influence de la mise en œuvre sur le PLA	166
C.2.1.1 - Mise en œuvre par voie fondu	167
i - Optimisation des paramètres d'extrusion	167
ii - Propriétés thermiques et cristallines du PLA	169
iii - Phénomène de vieillissement physique du PLA et incidence éventuelle de ce phénomène sur les propriétés de transport	170
iv - Cristallisation du PLA en conditions isothermes	174
C.2.1.2 - Mise en œuvre par voie solvant	180
i - Optimisation des paramètres de mise en œuvre par procédé cast	180
ii - Cristallinité du PLA	182
C.2.1.3 - Comparaison des deux voie de mise en oeuvre	183
C.2.2 - Nanocomposites PLA/CaCO₃ amorphes : voie fondu	185
C.2.2.1 - Influence du traitement de surface des charges carbonate de calcium	187
i - État de dispersion des CCP	187
ii - Stabilité thermique du PLA en présence des CCP	188
iii - Propriétés barrière	189
C.2.2.2 - Influence du taux de charges	192
C.2.2.3 - Influence du mode de mise en œuvre	194
C.2.2.4 - Conclusion	195
C.2.3 - Nanocomposites PLA/CCP semi-cristallins : voie fondu	195
C.2.3.1 - Influence de l'ajout des CCP	196
i - Cristallisation en condition non isotherme	196
ii - Cristallisation en condition isotherme	199
iii - Propriétés barrières des films composites semi-cristallins	200
C.2.3.2 - Conclusion	202
C.2.4 - Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant	203
C.2.4.1 - Systèmes PLA/PCL	204
C.2.4.2 - Systèmes PLA/PCL/CCP-P	208
i - Influence de l'ajout de PCL sur la cristallisation : en condition non isotherme	210
ii - Influence de l'ajout de PCL sur la cristallisation : en condition isotherme	213
iii - Propriétés barrières des composites semi-cristallins en présence de poly-ε-caprolactone	214
C.2.4.3 - Conclusion	214
C.2.5 - Conclusion	216

C.1 - Bibliographie

Dans cette première partie, nous allons présenter un état de l'art des études spécifiques aux nanocomposites à base de polylactide. L'accent sera mis sur les points qui feront l'objet d'une étude approfondie dans la partie expérimentale à savoir la description de l'état de dispersion des charges, de la morphologie cristalline et des propriétés barrière aux gaz du PLA.

C.1.1 – Les composites à base de polylactide et de CaCO_3

Le polylactide (PLA) est un polymère biodégradable et recyclable. Il est l'objet d'un grand engouement à l'heure actuelle car il est synthétisé à partir de sources renouvelables (maïs, betterave) et non issues de la pétrochimie. Le PLA a tout d'abord été largement étudié en vue de son utilisation dans le domaine médical (fils de sutures, prothèses pour fixation osseuses, matrices pour relargage de médicament,...), du fait de sa compatibilité avec le corps humain et de sa biorésorbabilité. Le développement de la production de PLA à l'échelle semi-industrielle a permis d'entrevoir un élargissement de ses domaines d'utilisation, notamment dans le domaine des textiles et de l'emballage alimentaire, en remplacement des polymères usuels dérivés du pétrole. Cependant certaines propriétés du PLA, comme une faible résistance au choc, des propriétés barrière aux gaz médiocres ou un coût de fabrication élevé limitent encore son utilisation. De ce fait, une des voies développée pour améliorer les propriétés de ce polymère consiste à y incorporer des charges minérales.

De très nombreuses études ont montré l'intérêt de former des nanocomposites PLA/argile lamellaire, en utilisant notamment des montmorillonites [1-8]. D'autres charges minérales comme le dioxyde de titane [9-11], la silice [12-14] ou encore le sulfate de calcium [15] ont également été associées au PLA. L'incorporation de carbonate de calcium dans le PLA a également fait l'objet de quelques études. En effet, le carbonate de calcium étant naturel et abondant, son utilisation peut s'avérer intéressante pour l'élaboration de biocomposites.

Les paragraphes suivants visent à établir l'état de l'art des études réalisées sur les composites PLA/CaCO₃.

C.1.1.1 – Dispersion de carbonate de calcium dans le PLA

La majorité des études recensées au sujet des systèmes PLA/CaCO₃, vise à préparer ces composites par voie fondu, généralement en extrudeuse.

Par exemple, *Gu et al* [16] ont élaboré des composites PLA/micro-CaCO₃ (non traité) en extrudeuse bi-vis à des températures comprises entre 165-185°C et à une vitesse de rotation de 100 tr/min. Les auteurs ont observé l'état de dispersion des charges dans la matrice PLA en fonction du taux de charges. Pour des taux de charges inférieurs à 20% en masse, le micro-CaCO₃ est dispersé de façon homogène et fine. Pour des taux de charges plus élevés (> 30% en masse), la dispersion est moins homogène et on observe la présence d'agrégats (Figure 2).

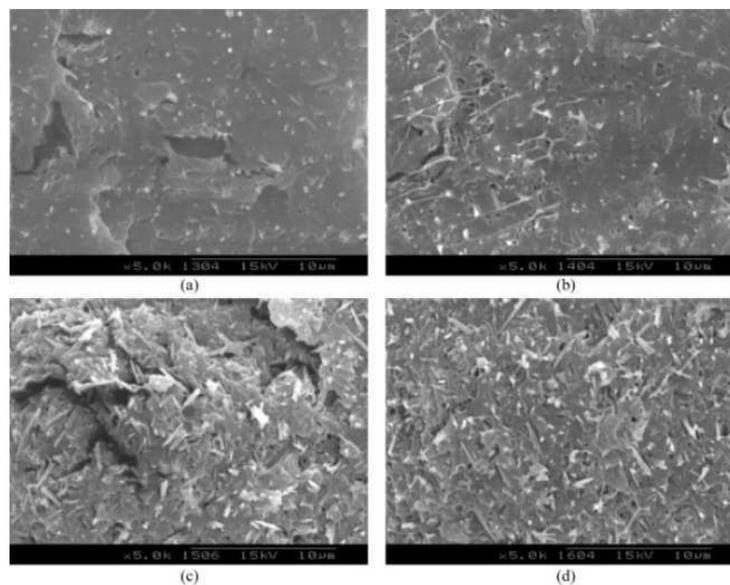


Figure 2 : Clichés MEB des composites PLA/micro-CaCO₃ : (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% et (d) 40% de CaCO₃ en masse (échelle 10µm) [16]

Jiang et al [17] ont également observé l'influence du taux de charges sur l'état de dispersion de nano-CaCO₃ enrobés d'acide stéarique. Les mélanges ont été élaborés en

miniextrudeuse (pour des températures comprises entre 170°C et 190°C). Avant l'extrusion, les matériaux sont séchés à 90°C en étuve pendant 12h. Pour un taux de charges de 2.5% en masse, la dispersion est homogène et fine. Pour un taux de 7.5% en masse, la présence de nombreux agrégats est observée (Figure 3). L'état de dispersion de ces nanocomposites a été comparé à celui de nanocomposites PLA/montmorillonite organophile. La montmorillonite est, en effet, modifiée par un ammonium quaternaire qui possède des chaînes alkyles (mélange d'alcane C18/C16/C14). Les auteurs ont comparé l'état de dispersion des montmorillonites (MMT) et du carbonate de calcium dans le PLA, pour des taux de charges identiques (à 2.5% et 7.5% en masse) et ils ont constaté la présence d'agrégats plus nombreux dans le cas des composites PLA/carbonate de calcium modifié que dans les systèmes PLA/MMT.

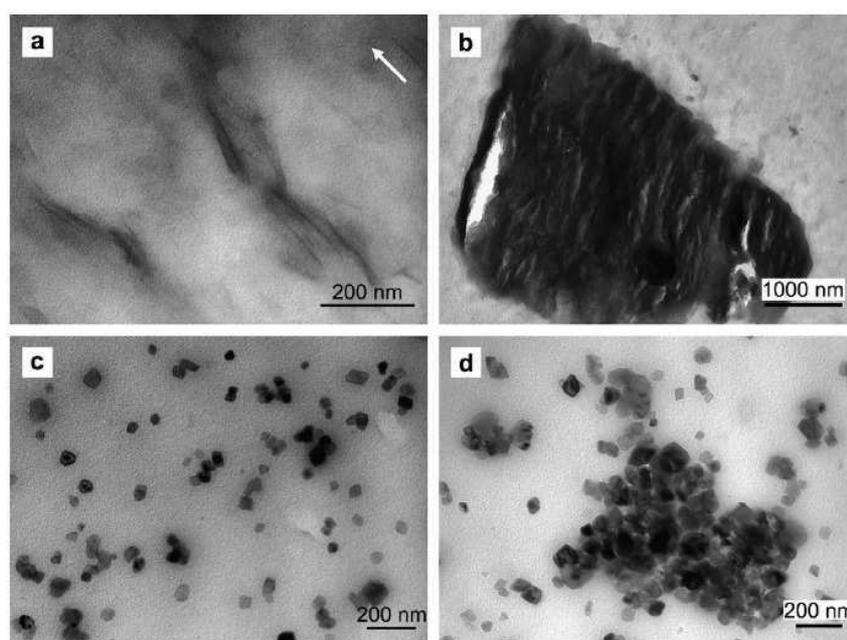


Figure 3 : Clichés TEM des nanocomposites PLA/MMT : (a) 2.5% en masse, (b) 7.5% en masse et PLA/CaCO₃ : (c) 2.5% de CaCO₃ en masse, (d) 7.5% en masse [17]

Kim et al [18], ont observé l'influence de la taille des particules ainsi que du traitement de surface sur l'état de dispersion de CaCO₃ dans le PLA. Les composites ont été mis en œuvre par extrusion (200°C, 300 tr/min) et trois types de carbonate de calcium ont été comparés. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 1. L'étude a montré que la diminution de la taille des particules et leur enrobage par de l'acide stéarique conduit à une dispersion des charges aboutie (Figure 4). De plus, les auteurs observent, d'après les clichés

MEB, une meilleure adhésion entre le PLA et le CaCO_3 lorsque celui-ci est enrobé par le stéarate de calcium.

Echantillon	Taille CaCO_3	Enrobant
PLAC	2-5 μm	Non traité
PLAH	3-4 μm	1% en masse de stéarate de calcium
PLAN	60-90 nm	1% en masse de stéarate de calcium

Tableau 1 : Caractéristiques des charges carbonate de calcium utilisées dans les composites PLA/ CaCO_3 : PLAC, PLAH, PLAN [18]

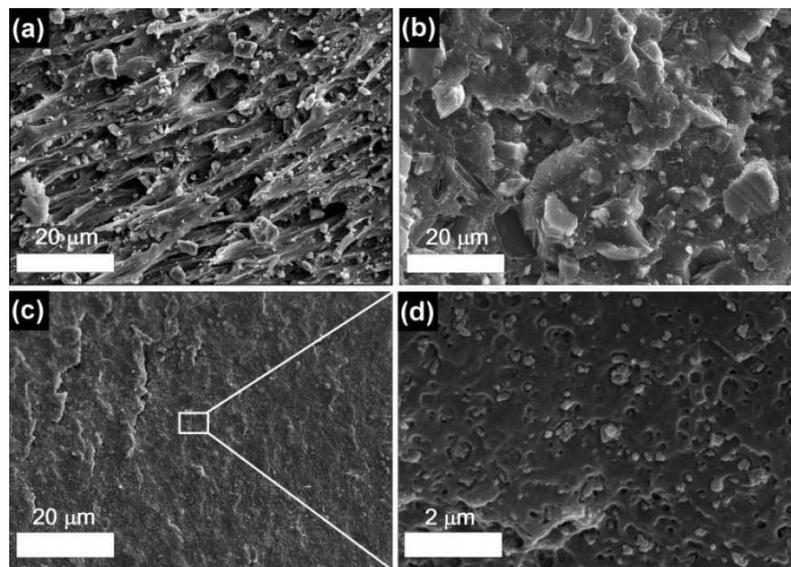


Figure 4 : Clichés MEB des composites PLA/ CaCO_3 chargé à 30% en masse de carbonate de calcium : (a) PLAC, (b) PLAH et (c et d) PLAN [18]

Kasuga et al [19] ont, quant à eux, élaboré des nanocomposites par procédé cast (voie solvant). Le carbonate de calcium non traité (préparé par un procédé de carbonation dans le méthanol) est dispersé dans une solution de PLA et de chlorure de méthylène. Un fil de 38mm de diamètre de composite est formé après évaporation du solvant (8h à température ambiante, puis 180°C pendant 1h) et mis sous presse à 180°C pendant 15min. Les auteurs ont observé l'influence du taux de charges sur les états de dispersion du CaCO_3 dans le PLA. Pour un taux de charges de 10% en masse, les particules de CaCO_3 sont bien dispersées. Lorsque le taux de charges excède 20% en masse, des agglomérats de CaCO_3 sont visibles (Figure 5).

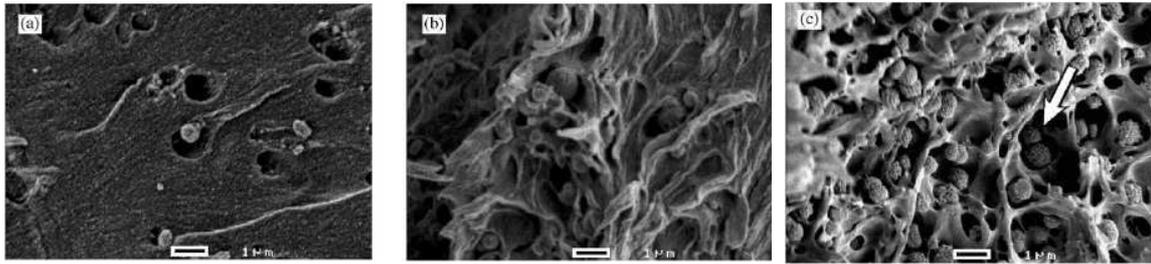


Figure 5 : Clichés MEB des nanocomposites PLA/CaCO₃ : (a) 10% de CaCO₃ en masse, (b) 20%, (c) 30% (échelle 1μm) [19]

En conclusion, toutes ces études montrent qu'il est possible d'obtenir un état de dispersion du CaCO₃ dans le PLA, homogène et relativement abouti pour des taux de charges inférieurs à 10% en masse et ce que les composites soient mis en œuvre par voie fondu ou par voie solvant. Aucune étude n'a cependant permis d'obtenir une dispersion quasi unitaire des nanocharges si ce n'est à très faible taux de charges (composites à 2.5% en masse de CaCO₃ de *Jiang et al* [17]). Le traitement de surface de la charge est un facteur déterminant pour la dispersion des charges. Dans les études recensées, il n'a été utilisé qu'un traitement de surface du CaCO₃ standard, à savoir un enrobage de type acide stéarique. Ainsi, il sera intéressant d'étudier l'influence d'autres traitements de surface sur la dispersion.

C.1.1.2- Effets des charges carbonate de calcium sur les propriétés du matériau

Dans cette partie, nous rapporterons les effets de la présence de carbonate de calcium sur les propriétés finales des composites à base de PLA. La majorité des études concernant les systèmes PLA/CaCO₃, se sont focalisées sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites.

i - Effet sur les propriétés mécaniques

Kasuga et al [19], ont mesuré les propriétés mécaniques (mode flexion) de composites élaborés en voie solvant. Ils ont montré que l'incorporation de 30% en masse de nano-CaCO₃ conduit à un assez bon compromis en terme de module et résistance. En effet, d'après les graphes présentés en Figure 6, le module élastique du PLA augmente avec l'incorporation de charges pour des taux de charges supérieurs à 10% en masse et atteint un optimum pour 50% en masse de CaCO₃ dans le PLA. Au delà de cette quantité de charges, une diminution du

module est ensuite observée. La résistance à la flexion est également augmentée jusqu'à un taux de charge de 30% en masse. Au delà de ce taux de charges, une chute notable est constatée, ce qui est dû aux phénomènes d'agrégation des particules de CaCO₃.

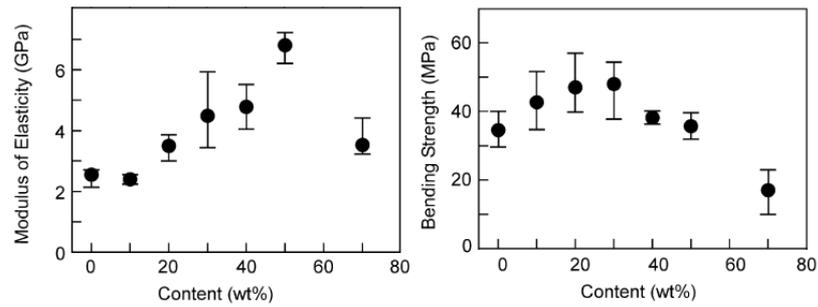


Figure 6 : Module élastique et résistance à la flexion de nanocomposites PLA/CaCO₃ en fonction du taux de charges (% en masse) [19]

Kim *et al* [18], ont également observé une augmentation de la résistance à la traction et du module élastique du PLA en présence de CaCO₃ (Tableau 2). Les auteurs observent un effet de renfort plus important avec l'incorporation de micro-CaCO₃ ayant subi un traitement de surface (PLAH, enrobé stéarate de calcium) en comparaison à des micro-CaCO₃ non traités (PLAC). De plus, l'incorporation de nanocharges de CaCO₃ enrobées à 1% stéarate de calcium (PLAN) améliore, de façon plus significative, les propriétés mécaniques en comparaison des composites contenant des micro-CaCO₃ enrobés de la même manière (PLAH).

Tensile Properties of PLA and the PLA/CaCO₃ Composites

	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PLA	2.19 ± 0.5	51.5 ± 1.4	4.0 ± 0.5
PLAC (5 wt %)	2.34 ± 0.2	55.3 ± 2.1	2.7 ± 0.2
PLAC (10 wt %)	2.73 ± 0.3	58.3 ± 1.8	2.4 ± 0.2
PLAC (20 wt %)	2.64 ± 0.3	53.3 ± 1.3	1.8 ± 0.2
PLAC (30 wt %)	2.44 ± 0.2	42.3 ± 1.8	1.9 ± 0.3
PLAH (5 wt %)	2.38 ± 0.2	65.4 ± 0.7	4.8 ± 0.3
PLAH (10 wt %)	3.34 ± 0.3	60.0 ± 0.5	4.5 ± 0.2
PLAH (20 wt %)	2.97 ± 0.4	49.2 ± 0.4	3.0 ± 0.2
PLAH (30 wt %)	2.66 ± 0.4	45.0 ± 0.7	2.6 ± 0.2
PLAN (5 wt %)	2.54 ± 0.2	57.6 ± 0.7	6.3 ± 0.4
PLAN (10 wt %)	3.89 ± 0.6	63.0 ± 0.8	5.5 ± 0.2
PLAN (20 wt %)	3.25 ± 0.4	55.3 ± 1.0	4.0 ± 0.4
PLAN (30 wt %)	2.62 ± 0.5	51.6 ± 0.6	3.6 ± 0.2

Tableau 2 : Module, résistance à la traction et allongement à la rupture pour les composites PLAC, PLAH et PLAN à différents taux de CaCO₃ (% en masse). Comparaison avec le PLA pur [18]

Une étude comparative, entre des composites PLA/CaCO₃ et PLA/montmorillonite (MMT), a été menée par Jiang *et al* [17]. Les taux de charges varient de 2.5% à 7.5% en

masse dans les 2 cas. Les charges ont subi un traitement de surface afin de les rendre plus organophiles et de faciliter leur incorporation dans le PLA (CaCO_3 : acide stéarique ; MMT : ammonium quaternaire portant des chaînes alkyles). Les auteurs ont observé que les propriétés mécaniques de ces deux types de nanocomposites évoluent de façon différente avec le taux de charges. Dans le cas du composite PLA/MMT, l'allongement à la rupture augmente pour un taux de charges de 2.5% en masse, puis chute pour des taux supérieurs (Figure 7a). A la différence, dans les composites PLA/ CaCO_3 , l'allongement à la rupture augmente avec le taux de charges (particulièrement entre 2.5% et 7.5% en masse de charges). De plus, la résistance à la traction diminue de façon continue avec le taux de carbonate de calcium alors qu'elle augmente avec l'ajout de 5% en masse de montmorillonite (Figure 7b). Enfin, le module varie peu avec l'introduction de CaCO_3 alors qu'il augmente de façon significative avec la MMT. Les effets de renfort différents observés pour ces deux composites sont liés à leurs différences de morphologie et aux différences d'interfaces entre les nanoparticules et le PLA. Selon les auteurs, la faible adhésion entre le carbonate de calcium et le PLA expliquerait ces propriétés médiocres. Ainsi, le traitement de surface des charges à l'acide stéarique n'induirait pas une interface suffisamment forte entre la matrice et les charges. De plus, la forme cubique des charges entraînerait une concentration de contrainte plus élevée autour des charges qui limiterait leur adhésion avec le PLA. A l'inverse, pour les composites PLA/MMT, les propriétés mécaniques seraient améliorées de par le facteur de forme élevé des MMT et de par la forte interaction qui se développerait entre l'ammonium quaternaire en surface du MMT et les chaînes de PLA.

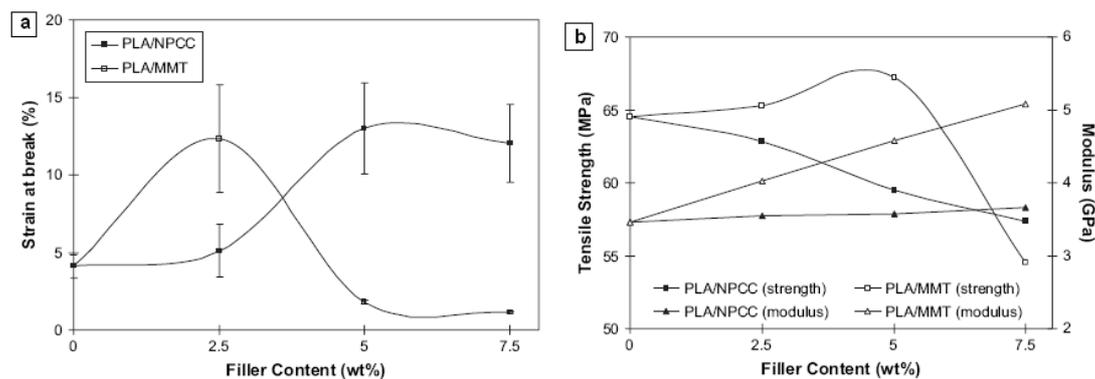


Figure 7 : Évolution (a) de l'allongement à la rupture, (b) de la résistance à la traction et du module élastique en fonction du taux de charges pour les composites PLA/ CaCO_3 (NPCC) et PLA/MMT [17]

ii- Effets sur la stabilité thermique

Avant d'aborder l'étude des effets des charges sur la stabilité thermique du PLA, il est important de rappeler que ce polymère est particulièrement sensible aux conditions de mise en œuvre. La dégradation du PLA conduit à une réduction rapide de sa masse molaire et peut donc sensiblement affecter les propriétés finales du matériau [20, 21].

La dégradation thermique du PLA est liée à différentes réactions telles que : une dépolymérisation, une dégradation par oxydation et des réactions de transestérification. De plus, la présence d'impuretés, de monomère ou des résidus de catalyse dans le PLA, peut accélérer cette dégradation thermique [22, 23].

Des études ont été réalisées afin de freiner la dégradation thermique du PLA pendant la mise en œuvre en voie fondu. Par exemple, *Signori et al* [24] ont montré que le séchage préalable du PLA (2h sous vide à 60°C) ainsi que sa mise en œuvre sous atmosphère inerte limitait sa dégradation pendant la mise en œuvre en mélangeur interne pour des températures de 150°C ou 200°C (Tableau 3). L'effet de dégradation reste, cependant, plus prononcé pour des températures plus élevées.

Temperature (°C)	Conditions	PLA \overline{Mn}^a (g/mol)
Pellets		120,000
150		84,800
150	dried	84,600
150	N2	90,300
150	dried + N2	90,100
200		71,200
200	dried	84,600
200	N2	88,500
200	dried + N2	84,800

Tableau 3 : Évolution de la masse molaire moyenne en nombre du PLA en fonction des conditions de mise en œuvre en mélangeur interne (température, atmosphère et séchage éventuel des granulés) [24]

Ainsi, le séchage du PLA est particulièrement important car l'hydrolyse du PLA entraîne des scissions de chaînes et contribue à l'augmentation du nombre de groupes carboxyliques qui catalysent les réactions de dégradation.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographie (chapitre A.1.2.2), l'ajout de charges minérales dans un polymère peut augmenter ou diminuer la stabilité thermique du matériau. Celle-ci va dépendre de la nature de la charge et du polymère ainsi que de la composition de la surface de cette charge, pour les charges modifiées.

Dans le cas du PLA, une étude de *Pluta et al* [25] a montré l'amélioration de la stabilité thermique de ce polymère en présence de sulfate de calcium. Une autre étude montre également que l'ajout de montmorillonite améliore la stabilité thermique du PLA [26].

A contrario, les deux études recensées sur la stabilité thermique des composites PLA/CaCO₃, mettent en évidence un rôle néfaste de ces charges. Elles favoriseraient en effet la dégradation du PLA.

Ainsi *Andricic et al* [27], ont étudié les propriétés thermiques de nanocomposites PLA/CaCO₃, élaborés en extrudeuse (170°C, 150tr/min), à des taux de charges variant de 0 à 20% en masse. L'ajout de CaCO₃ non traité diminue la température de début de dégradation du PLA de 400°C à environ 300°C. L'effet est d'autant plus marqué que la quantité de CaCO₃ est importante (Figure 8). Pour expliquer l'accélération de la dégradation du PLA en présence de CaCO₃, les auteurs expliquent que ces charges déstabilisent thermiquement le polymère.

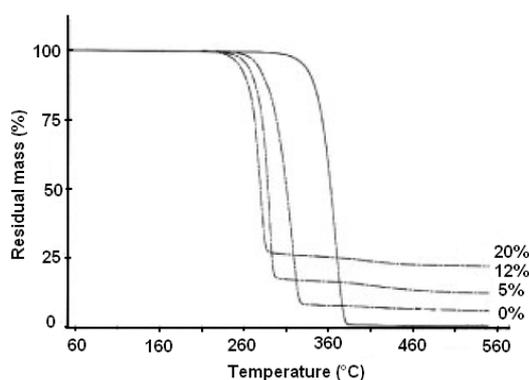


Figure 8 : Courbes ATG des nanocomposites PLA/CaCO₃ pour différents taux de charges (montée en température 10°C/min sous atmosphère inerte N₂) [27]

Kim et al [18], ont abouti à la même conclusion : l'introduction de CaCO₃ diminue la température de dégradation du PLA. Ils ont montré également que l'ajout d'un carbonate de calcium enrobé acide stéarique retardait légèrement la dégradation du PLA en comparaison de CaCO₃ non enrobé et que la taille des particules n'avait pas d'influence majeure sur la température de début de dégradation du PLA (Figure 9). Selon les auteurs, le caractère basique du CaCO₃ peut catalyser les réactions de dépolymérisation du PLA. L'énergie d'activation de la dégradation thermique plus élevée du composite PLA/nano-CaCO₃ enrobé (91.4 kJ/mol) en comparaison du composite PLA/nano-CaCO₃ non enrobé (89.4 kJ/mol) est attribuée à l'augmentation du caractère hydrophobe de la charge. Ce caractère hydrophobe

associé à la diminution du contact direct entre le CaCO_3 et le PLA du fait du traitement de surface, limiteraient les réactions de dégradation du PLA.

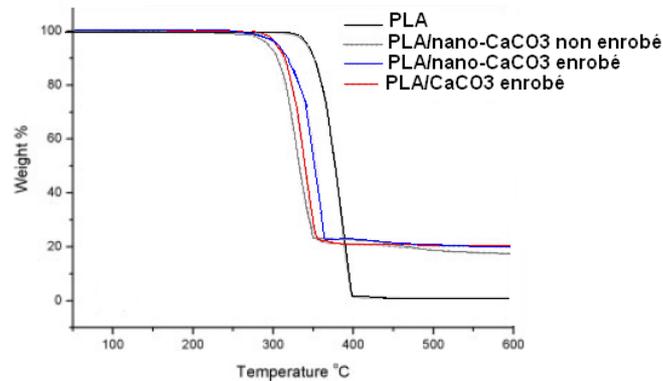


Figure 9 : Courbes ATG (montée en température 10°C/min sous atmosphère inerte N_2) des nanocomposites PLA/ CaCO_3 (20% en masse) : influence du traitement de surface et de la taille des particules [18]

Aux vues de cette analyse, il sera donc intéressant dans la partie expérimentale de ce chapitre, d'optimiser d'une part les conditions de séchage et de mise en œuvre du PLA afin de limiter les phénomènes de dégradation au cours des étapes de transformation. Il sera intéressant d'autre part d'étudier l'influence de différents traitements de surface des charges sur la stabilité thermique des composites.

C.1.2 - Effet de l'introduction de charges sur la structure cristalline du PLA

Nous avons déjà vu dans le chapitre A que l'introduction d'une charge minérale dans un polymère thermoplastique semi-cristallin était susceptible de modifier la microstructure de ce dernier et son mode de cristallisation. Le CaCO_3 s'est en particulier révélé être un agent nucléant pour les polyoléfines. L'objet de cette partie est de décrire en premier lieu la morphologie cristalline du PLA et de faire une analyse des effets recensés dans la littérature de différentes charges sur la cristallisation de ce polymère. En effet, la cristallinité de la matrice polymère jouera un rôle important sur les propriétés barrière. Il est donc important de s'attacher à l'étude de ce paramètre.

C.1.2.1 - Morphologie cristalline du PLA

Le PLA peut cristalliser suivant différentes formes cristallines, α , β ou γ , en fonction des conditions de mise en œuvre du polymère [28-30]. La phase cristalline la plus stable et communément observée est la phase α . Elle peut être développée en voie fondu ou solvant, par exemple, par cristallisation froide ou par un procédé de solution-spinning à faible température [28]. Les formes β et γ sont formées à partir de la forme α , par exemple, par étirage mécanique dans le cas de la forme β [31] ou par cristallisation épitaxiale pour la forme γ [32].

Les études en diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD) du PLA de forme α ont établi que la maille cristalline est orthorhombique. Sur la Figure 10, les angles 2θ à 17.1° et 19.5° sont associés, respectivement, aux plans de diffraction (200)/(110) et (203) [33].

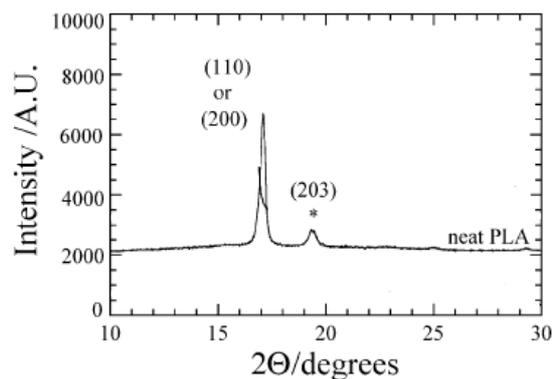


Figure 10 : Diffractogramme d'un PLA pur cristallisé par recuit (110°C, 1.5h) [33]

La cristallinité du polylactide est complexe et va dépendre de plusieurs facteurs. Elle est liée, d'abord à la forme stéréochimique de ce polymère. En effet, un PLA formé de 93% de monomère L-acide lactique (PLLA) sera semi-cristallin avec un taux de cristallinité de l'ordre de 40%. S'il contient une quantité trop importante de D-acide lactique (>7%), le PDLLA deviendra amorphe [34].

La cristallinité du PLA sera également influencée par d'autres facteurs comme le mode de mise en œuvre ainsi que les conditions de recristallisation post mise en œuvre. En effet, le polylactide a une cinétique de cristallisation lente. Ainsi, dans des conditions de mise en œuvre classiques (injection, extrusion,...), qui engendrent un refroidissement rapide du matériau depuis l'état fondu, le PLA sera souvent amorphe [35].

Des études ont montré que le PLA amorphe pouvait être cristallisé en conditions isothermes ou anisothermes. Le contrôle de ces conditions de cristallisation permettra d'augmenter le taux de cristallinité du PLA. Les propriétés finales du polymère, notamment les propriétés barrière aux gaz, en seront affectées [36, 37].

i - Cristallisation en conditions non isothermes

Généralement, la cristallisation en condition anisotherme d'un polymère semi-cristallin s'effectue en descente en température à partir de l'état fondu [38-40]. Le cas du PLA est atypique. En effet, la cristallisation s'effectue plutôt en condition non isotherme en montée en température (cristallisation froide) à partir de l'état vitreux [41-44].

Un exemple de thermogramme DSC enregistré sur le PLA au cours d'une montée en température à 10°C est présenté en Figure 11. D'après ce thermogramme, la température de transition vitreuse (T_g) se situe aux environs de 50°C, la température de cristallisation froide (T_c) vers 110°C et la température de fusion (T_f) aux alentours de 160°C.

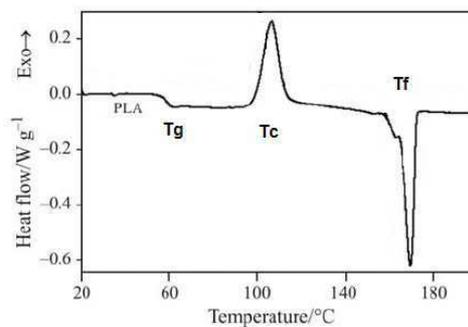


Figure 11 : Exemple d'allure d'un thermogramme DSC d'un PLA (condition anisotherme : montée en température 10°C/min)[35]

Wu et al [41] ont étudié la cristallisation du PLA en conditions non isothermes. Ils ont étudié, par analyse DSC, le comportement du matériau pour différentes vitesses de montée en température (de 1°C/min à 40°C/min) (Figure 12). Les auteurs ont observé que lorsque la vitesse de montée en température augmente, la température de cristallisation froide se décale vers les hautes températures (de 100°C vers 120°C lorsque la vitesse passe de 1 à 5°C/min). Pour des vitesses de chauffe supérieures à 10°C/min, les phénomènes de cristallisation et de fusion ne sont plus observés. En effet, dans ce cas, la vitesse de montée en température est trop élevée et le PLA n'a plus le temps de cristalliser.

La fusion du PLA a lieu dans la gamme de température de 140 à 160°C. Un double pic de fusion est observé pour des vitesses de chauffe faibles (1°C/min et 5°C/min), lorsque les vitesses sont plus élevées, il n'y a plus qu'un seul pic de fusion. Le double pic de fusion apparaît lorsque la vitesse de montée en température est suffisamment lente pour que les cristaux formés au cours de la montée en température aient le temps de fondre et de se réorganiser en cristaux plus parfaits avec des températures de fusion plus élevées. Les cristaux à bas point de fusion ont la même structure que ceux à haut point de fusion. Cependant ils présentent des tailles moins importantes de lamelles cristallines.

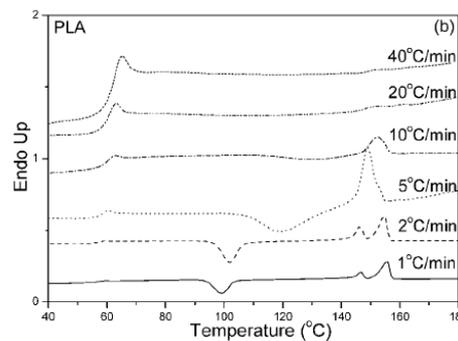


Figure 12 : Allure des thermogrammes DSC du PLA en fonction de la vitesse de montée en température (l'histoire thermique des matériaux a été effacée au préalable) [41]

Nous avons choisi l'étude de *Wu et al* [41] pour illustrer les principaux phénomènes observés au cours de la cristallisation du PLA en conditions non isotherme. D'autres auteurs se sont également consacrés à ce sujet [44-47] et parviennent à des observations et conclusions similaires.

ii- Cristallisation en conditions isothermes

Plusieurs études ont traité de la cristallisation isotherme du PLA [48-50]. Par exemple, *Day et al* [35] ont étudié la cristallisation du PLA en condition isotherme pour différentes températures de recuit. Pour ce faire, les auteurs effectuent, par DSC, une montée en température à 200°C à 5°C/min afin d'éliminer l'histoire thermique des échantillons, puis une descente rapide en température est réalisée jusqu'à atteindre la température d'isotherme choisie. Ainsi, la variation de la cinétique de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction de la température de l'isotherme choisie sont mesurées (Figure 13). Les auteurs ont observé que le temps de cristallisation augmente quand la température de recuit passe de

110°C à 130°C. Dans cette étude, le taux de cristallinité du PLA optimum (46%) est obtenu pour une température de recuit de 125°C.

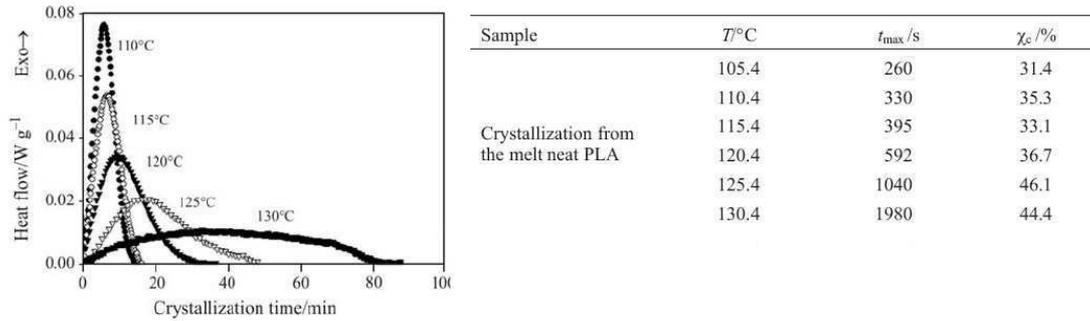


Figure 13 : Cristallisation du PLA en conditions isothermes suivie par DSC : influence de la température du recuit $T(^{\circ}\text{C})$. Dans le tableau : t_{max} = temps de cristallisation et χ_c = taux de cristallinité du PLA [35]

Une étude interne au laboratoire, menée par *E.Picard* [51], s’est attachée à mesurer, en cristallisation isotherme, le temps de demi-cristallisation ($t_{1/2}$ = temps pour lequel l’enthalpie représente la moitié de l’enthalpie de cristallisation finale) pour des températures de recuit allant de 90°C à 120°C. Les échantillons PLA ont préalablement subi un traitement thermomécanique en miniextrudeuse (200°C, 60tr/min, 20 min) et ont été refroidis jusqu’à la température ambiante. Les échantillons amorphes ont ensuite été portés à la température de cristallisation choisie. La montée en température jusqu’à cette température a été effectuée à une vitesse de chauffe élevée (20°C/min) pour éviter le début de tout phénomène de cristallisation avant recuit.

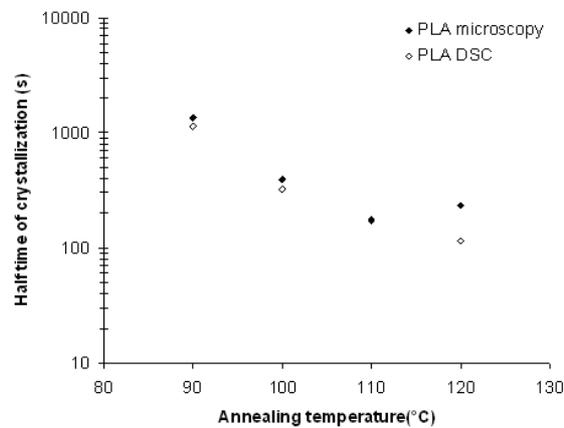


Figure 14 : Temps de demi -cristallisation en fonction de la température de recuit pour un PLA extrudé. Mesures réalisées par DSC (♦) et par microscopie optique (◊)

L'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de la température de recuit observée sur la Figure 14 rend compte d'un comportement classique pour les polymères semi-cristallins. Pour des températures de recuit faibles (aux environs de la température de transition vitreuse T_g), la cristallisation est lente car la mobilité moléculaire est réduite. Pour des températures élevées (proches de la température de fusion T_f), la cristallisation est également lente car la force motrice thermodynamique nécessaire à la nucléation et à la croissance des cristaux est réduite. Pour les températures comprises entre la T_g et la T_f , un compromis entre les deux mécanismes est atteint, ce qui permet d'atteindre une cinétique de cristallisation optimale et entraîne un temps de demi-cristallisation minimum. Ces dernières conditions semblent être remplies pour la température de 110°C.

C.1.2.2- Modification du taux de cristallinité et de la vitesse de cristallisation en présence de charges minérales

Comme il a été expliqué précédemment, le PLA est souvent amorphe après sa mise en œuvre du fait de sa cinétique de cristallisation lente. Il nécessite souvent une étape de cristallisation froide, en conditions isotherme ou non, afin de former la phase cristalline et de bénéficier de meilleures propriétés finales du matériau. Un certain nombre d'études ont été réalisées afin de favoriser la cinétique de cristallisation du PLA et d'augmenter si possible son taux de cristallinité via l'insertion d'agent nucléant [4, 17, 33, 34, 52, 53].

Ainsi, l'ajout de charges minérales dans le PLA, comme le talc, va jouer un rôle sur la cristallisation du PLA en augmentant la densité de nucléation ou en diminuant le temps de demi-cristallisation [34, 52]. Des études ont également montré une modification de la cinétique de cristallisation du PLA en présence de montmorillonites [3, 33, 41, 53, 54]. Une seule étude a été recensée sur les effets du carbonate de calcium sur la morphologie cristalline du PLA [17].

Dans cette partie, nous détaillerons certaines de ces études pour illustrer l'influence de l'incorporation de charges minérales sur la cristallisation et sur le degré de cristallinité final du PLA.

i - Effet de l'ajout de charges sur la cinétique de cristallisation en condition non isotherme

Quelques études réalisées sur la cristallisation des composites PLA/MMT ont montré le rôle d'agent nucléant de ces charges sur le PLA [41, 54]. Ces études ont été effectuées par analyse DSC en montée en température depuis l'état vitreux. L'ajout de charges MMT organophiles entraîne une diminution de la température de cristallisation froide du PLA, ce qui signifie que la présence des charges initie la cristallisation du PLA à plus basse température.

Une étude compare, en particulier, l'effet de l'incorporation de carbonate de calcium et de montmorillonite sur la cristallisation anisotherme du PLA. Ainsi, *Jiang et al* [17] ont mené une analyse DSC sur des nanocomposites à base de montmorillonite ou de carbonate de calcium précipité (Figure 15). Ces nanocomposites ont été mis en œuvre par extrusion bi-vis (150-190°C, 150tr/min et séchage préalable des matériaux à 90°C pendant 12h) et pour des taux de charges variant de 2.5 à 7% en masse. Les températures de cristallisation, de fusion et le taux de cristallinité sont résumés dans le Tableau 4.

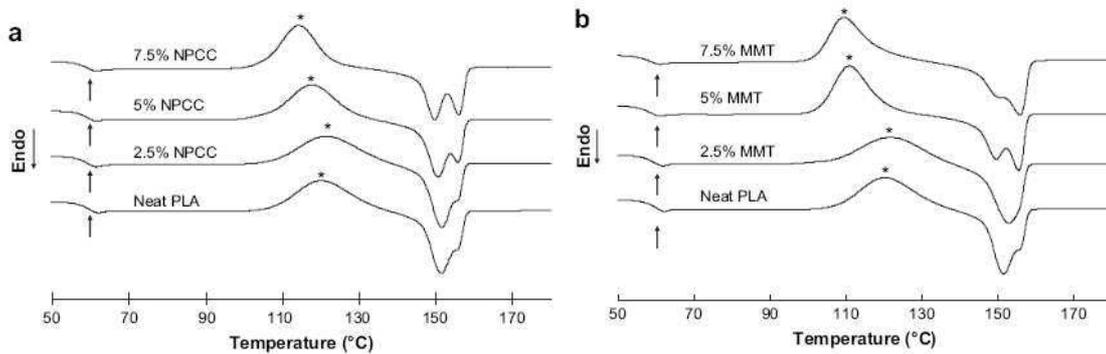


Figure 15 : Thermogrammes DSC de (a) nanocomposites PLA/CCP et (b) PLA/MMT pour différents taux de charges. (Mesures effectuées en montée en température à 5°C/min, (↑) température de transition vitreuse, (*) cristallisation froide) [17]

Characteristic thermal properties of PLA and its nanocomposites

Nanofiller ratio (%)	NPCC				MMT					
	T_{cc}^a (°C)	ΔH_{cc}^b (J/g)	T_m^a (°C)		T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)		ΔH_m (J/g)	
			1	2			1	2		
0	120.6	23.4	151.8	156.0	23.5	120.6	23.4	151.8	156.0	23.5
2.5	122.1	27.4	151.9	155.9	26.9	122.2	25.9	152.7	156.0	26.6
5	118.3	28.6	150.9	156.2	29.0	110.8	30.0	149.5	155.4	30.0
7.5	115.0	30.2	149.9	156.4	30.4	109.4	31.1	150.3	155.7	31.0

T_{cc} : Cold crystallization temperature, ΔH_{cc} : enthalpy of cold crystallization, T_m : melting temperature and ΔH_m : enthalpy of fusion.

^a T_{cc} and T_m are taken at the peak maximum of the crystallization and melting peaks.

^b ΔH_{cc} and ΔH_m are corrected for the content of PLA in the blend.

Tableau 4 : Évolution des températures de cristallisation et de fusion ainsi que du taux de cristallinité des nanocomposites PLA/CCP et PLA/MMT en fonction du taux de charges [17]

Les comportements sont similaires pour les nanocomposites à base de carbonate de calcium ou montmorillonite. Dans les deux cas, aucun changement de la température de transition vitreuse n'est observé, elle apparaît toujours aux environs de 60°C. Une diminution de la température de cristallisation froide du PLA pur est mise en évidence en présence des charges minérales, ce qui signifie que ces charges jouent le rôle d'agent nucléant. Cet effet est plus marqué avec l'ajout de montmorillonite que de carbonate de calcium. Les auteurs expliquent cette différence par un facteur de forme plus important de la MMT qui contribuerait à l'augmentation du nombre de sites de nucléation.

L'addition des charges a également un effet sur la température de fusion du PLA. Pour le PLA pur, on observe la présence d'un pic de fusion à 151.8°C avec un épaulement à 156°C. L'augmentation de la quantité de carbonate de calcium dans le PLA diminue graduellement l'intensité du premier pic de fusion (à 151°C) et transforme l'épaulement à 156°C en un deuxième pic de fusion très clairement observable. Comme expliqué précédemment (C.1.2.1i, p151), la formation de ce double pic de fusion est induite lorsque la vitesse de montée en température est suffisamment lente pour que les cristaux formés au cours de la chauffe aient le temps de fondre et de se réorganiser en cristaux plus parfaits avec des températures de fusion plus élevées. De la même manière, dans le cas des composites PLA/MMT, l'amplitude du premier pic de fusion diminue significativement lorsque le taux de montmorillonite augmente. L'amplitude du second pic de fusion est, d'ailleurs, la plus importante pour tous les échantillons de PLA/MMT. Ceci tendrait à montrer, selon les auteurs, qu'une quantité plus importante de cristaux imparfaits se crée en surface des particules de CaCO₃ comparativement à la MMT.

ii- Effet de l'ajout de charges sur la cinétique de cristallisation en condition isotherme

Day et al [35], ont observé l'influence de l'ajout de charges minérales (2% en masse d'argile modifiée) sur la cinétique de cristallisation du PLA à différentes températures de recuit (entre 80°C et 150°C). Les auteurs ont, d'abord, observé l'évolution du temps de demi cristallisation ($t_{1/2}$) du PLA et de son composite pour des recuits effectués à partir de l'état vitreux. Ils ont observé, dans un deuxième temps, l'évolution de $t_{1/2}$ pour des recuits du PLA et de son composite à partir de l'état fondu. Les résultats obtenus pour ces deux conditions sont présentés en Figure 16.

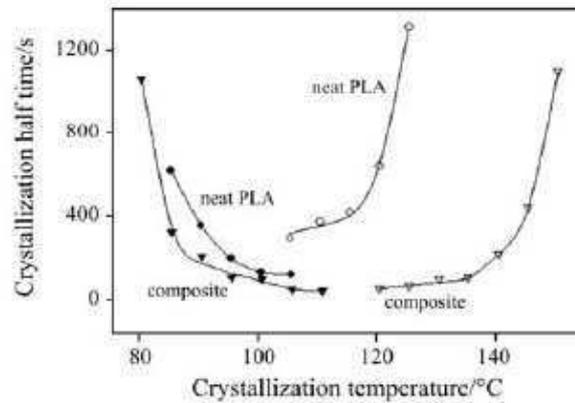


Figure 16 : Temps de demi-cristallisation en fonction de la température de recuit pour (●) le PLA et (▼) ses composites. Courbes de gauche : échantillons recuits à partir de l'état vitreux ; courbes de droite : échantillons recuits à partir de l'état fondu [35]

Dans le cas du PLA pur, pour une même température de recuit (110°C), il est observé que le $t_{1/2}$ est plus faible lorsque le PLA est recuit à partir de l'état vitreux qu'à partir de l'état fondu. Par ailleurs, les temps de demi-cristallisation les plus faibles sont obtenus pour le PLA aux environs de 110°C.

Dans le cas des composites, les valeurs de $t_{1/2}$ sont plus faibles que pour le PLA, quelle que soit la température de recuit et les conditions qui conduisent à cette température (depuis l'état vitreux ou fondu). Cet effet est, par ailleurs, bien plus marqué lorsque que le recuit du composite est réalisé à partir de l'état fondu. La diminution de $t_{1/2}$ pour les composites PLA/argile montre que l'ajout de ces charges augmente la vitesse de cristallisation du PLA. Enfin, il peut être également observé que pour des températures de recuit comprises entre 110°C et 135°C, le temps de demi-cristallisation est similaire que ce soit pour des composites recuits à partir de l'état vitreux ou fondu.

Nam et al [33] ont également réalisé une étude sur la cristallisation en conditions isothermes des composites PLA/montmorillonite organophile (4% en masse de MMT). Les auteurs ont observé par microscopie optique la texture cristalline du PLA dans le film référence et dans les composites pour différentes températures de recuit (Figure 17). Ils ont observé tout d'abord, que plus la température de recuit est élevée, plus la taille des sphérolites est importante et cela, pour le PLA pur et ses composites. De plus, ils ont également observé que la présence des charges dans le PLA contribue pour une condition de traitement thermique donnée, à une diminution de la taille des sphérolites et entraîne une désorganisation

de l'agencement de ces dernières. Ces observations microscopiques ont été confirmées par la mesure des tailles de lamelles cristallines des différents échantillons par la technique de diffusion de lumière (Figure 18). D'après les auteurs, l'étude comparative du rayon des sphérolites pour le PLA pur et pour les composites, et ce pour différentes températures de recuit, montre que les charges jouent le rôle d'agent nucléants. En effet la présence de ces charges augmente la densité de nucléation et entraîne la formation de sphérolites de plus petites tailles. Ceci est vrai, surtout pour des températures de recuit supérieures à 120°C.

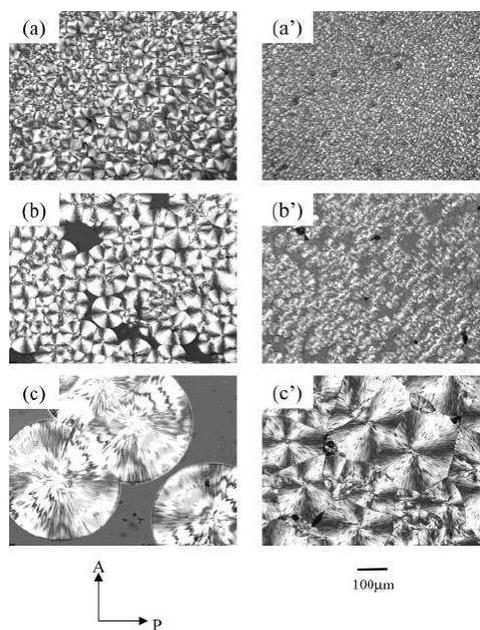


Figure 17 : Clichés de microscopie optique du PLA seul (a-c) et de PLA/MMT à 4% en masse (a'-c') à différentes température de recuits : (a-a') Tc=120°C; (b-b') Tc=130°C; (c-c') Tc=140°C [33]

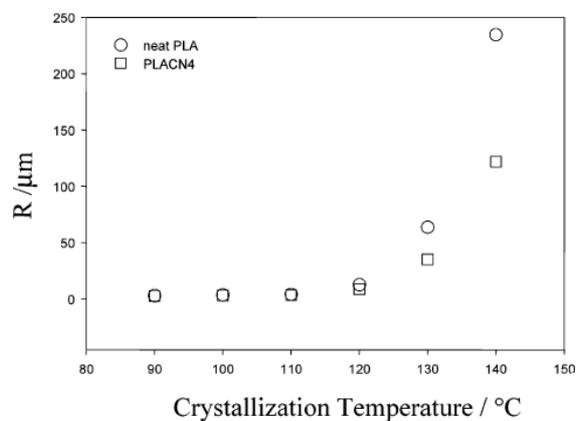


Figure 18 : Évolution du rayon des sphérolites en fonction de la température de cristallisation isotherme pour le PLA pur et un nanocomposite PLA/MMT modifié à 4% de charges [33]

En conclusion de cette partie, nous avons vu que la cinétique de cristallisation du PLA était lente. L'ajout de charges minérales peut contribuer à l'accélération de cette cinétique de cristallisation que ce soit en conditions isothermes ou non. La présence des charges peut également augmenter le taux de cristallinité du PLA. La taille des sphérolites formés au cours du processus de cristallisation est également sensible à la présence de certains types de charges. Si la montmorillonite conduit à l'ensemble des évolutions décrites ci-dessus, il sera intéressant de confirmer les tendances montrées par l'étude de *Jiang et al* [17] à propos du carbonate de calcium. En effet, cette charge peut-elle réellement modifier l'aptitude à cristalliser du PLA et différents traitements de surface des charges conduisent-ils à des comportements identiques ou non ?

C.1.3 - Propriétés barrière du PLA et de ses composites

L'un des domaines d'application potentiel du PLA est l'emballage alimentaire, en remplacement des polymères issus de la pétrochimie. Certains chercheurs se sont donc intéressés à comparer les propriétés barrière du PLA avec celles des polymères utilisés usuellement dans l'emballage (PE, PET, PS).

Lehermeier et al [55], ont comparé les perméabilités aux gaz d'un PLA amorphe avec un polyéthylène basse densité (LDPE), un polystyrène (PS) et un polyéthylène téréphtalate (PET). Les coefficients de perméabilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone sont présentés ci-dessous (Figure 19).

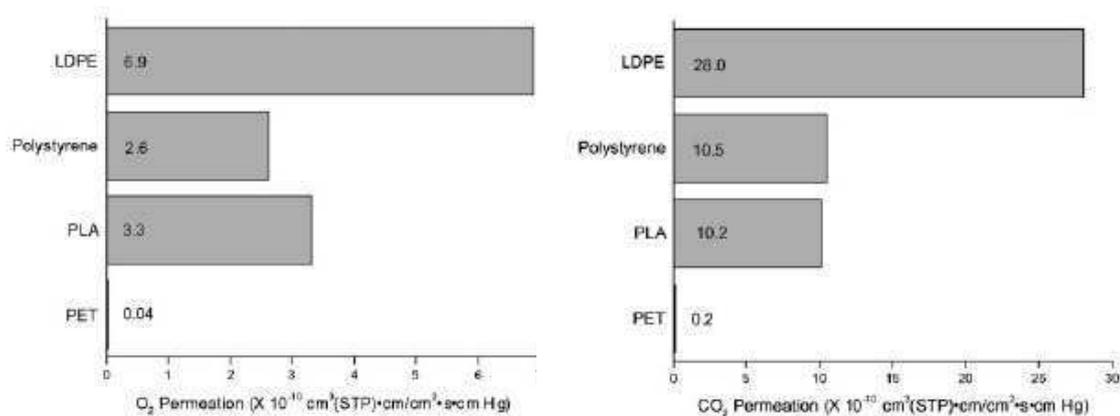


Figure 19 : Coefficients de perméabilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone ($10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cm Hg}$) d'un PLA amorphe comparé au PS, PET et LDPE à 30°C [55]

Les coefficients de perméabilité à l’oxygène et au dioxyde de carbone du PLA sont plus faibles que ceux du LDPE, similaires à ceux du PS et bien supérieurs à ceux du PET. Ces tendances sont confirmées par l’étude menée par *Auras et al* [56] qui montre que le PLA peut être utilisé comme un matériau destiné à l’emballage sous conditions d’améliorer ses propriétés barrière.

Les propriétés barrière du PLA peuvent varier et être améliorées soit en changeant sa cristallinité ou en ajoutant des charges imperméables ou par combinaison des deux effets.

C.1.3.1 - Effet de la cristallinité du PLA sur les propriétés barrière

Plusieurs études ont mis en évidence l’évolution de la perméabilité aux gaz du PLA en fonction de sa cristallinité.

Une étude interne au laboratoire, menée par *E.Picard* [51], s’est attachée à mesurer les valeurs de perméabilité à l’oxygène du PLA mis en œuvre en miniextrudeuse et recristallisé à 120°C pendant 20 minutes (Tableau 5). D’après ces résultats, la perméabilité à l’oxygène du PLA diminue d’un facteur proche de 2 avec l’augmentation de la cristallinité du matériau. Cet effet peut être expliqué par deux facteurs comme nous l’avons décrit de façon théorique au chapitre A (A.2.4.2). Tout d’abord, l’apparition de cristaux imperméables diminue la quantité de phase amorphe dans laquelle le gaz peut se solubiliser et diffuser. Ensuite, ces cristaux imperméables augmentent la tortuosité du chemin de diffusion du gaz.

	T_g (°C)	X_c (%)	P_{O_2} (barrer)	D_{O_2} ($10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
PLA film	58	0	0.50	1.423
PLA film recristallisé	58	46	0.23	0.796

Tableau 5 : Influence du recuit à 120°C pendant 20 minutes sur la cristallinité et les propriétés de transport à l’oxygène du PLA

Une autre étude, menée par *Colomines et al* [48], montre que les effets de cristallisation ne sont pas toujours aussi simples puisque ces auteurs présentent des résultats contradictoires à ceux exposés précédemment. Les auteurs ont étudié plusieurs PLA extrudés (180°C-205°C, 40 tr/min) et recristallisés dans différentes conditions. Malgré les variations de

crystallinité du PLA, les valeurs de perméabilité sont équivalentes, voire légèrement supérieures, pour tous les échantillons cristallisés (Tableau 6).

Sample	T_c	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)	M_n	M_w	P_{O_2} ($\times 10^{18}$ m ³ m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)
Extruded film	100.5 (±0.2)	33.4 (±0.4)	164.3 (±2.8)	35.5 (±0.2)	2 (±1)	97 000	170 000	1.94 (±0.03) ^a
Quenched PLA	97.9 (±0.6)	31.9 (±0.7)	166.5 (±0.4)	37.7 (±0.8)	6% (±2)	92 000	175 000	2.50 (±0.18) ^b
80 °C, 15 min recrystallized PLA	91.6 (±0.8)	30.0 (±1.3)	166.9 (±1.7)	37.2 (±0.5)	8% (±3)	n.d.	n.d.	n.d.
85 °C, 15 min recrystallized PLA	82.3 (±0.6)	8.6 (±2.5)	168.3 (±0.5)	36.0 (±0.1)	29% (±4)	n.d.	n.d.	n.d.
90 °C, 15 min recrystallized PLA	–	0	165.7 (±1.4)	36.0 (±0.2)	39% (±1)	n.d.	n.d.	n.d.
92 °C, 25 min recrystallized PLA	–	0	167.9 (±0.3)	36.7 (±0.6)	39% (±1)	80 000	167 000	2.86 (±0.08) ^c
PLA Biophan™	–	0	138.9 (±0.7)	17.9 (±0.1)	19% (±1)	90 000	172 000	2.11 (±0.08) ^a

T_c , crystallization temperature; ΔH_c , crystallization enthalpy; T_m , melting temperature; ΔH_m , melting enthalpy; χ_c , degree of crystallinity; P_{O_2} , oxygen permeability; n.d., not determined.
^{a,b,c} Significant differences at $p < 0.05$ (Duncan's test).

Tableau 6 : Influence des conditions de recristallisation sur les caractéristiques thermiques et la perméabilité à l'oxygène du PLA

Pour expliquer l'augmentation de la perméabilité à l'oxygène du PLA après sa recristallisation, phénomène extrêmement rare, les auteurs proposent deux hypothèses. D'abord, en microscopie optique, aucun sphérolite n'est observé car à la température de cristallisation basse (80-95°C) ne permet pas de créer des cristaux de grandes tailles. Selon les auteurs, la taille des sphérolites est trop petite pour induire un effet de tortuosité et diminuer la diffusion du gaz. L'autre hypothèse émise par les auteurs est que l'augmentation de la perméabilité est liée à la diminution de densité de la phase amorphe perméable. Ceci a déjà été montré par *Liu et al* [57] dans le cas du PET.

Komatsuka et al [58], ont étudié les propriétés de transport de plusieurs PLA présentant des ratios en monomère L-lactide et D-lactide différents (ratio L_x:D_y). Le changement de ratio L:D entraîne une variation du taux de cristallinité maximal que l'on peut atteindre avec ces polymères. Les coefficients de perméabilité de différents gaz (H₂, O₂, N₂ et CO₂) ont été mesurés pour cette famille de matériaux et sont présentés dans Tableau 7.

Parameter	Polymer	X_c (%)	Temperature (°C)	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Reference	
Permeability coefficient $\left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}}\right)$	PLA (Blend 10/0)	24.8	35	$6.23 \pm 0.18 \times 10^{-10}$	$3.36 \pm 0.18 \times 10^{-11}$	$5.40 \pm 0.37 \times 10^{-12}$	$1.27 \pm 0.04 \times 10^{-10}$	This study	
	PLA (Blend 8/2)	7.4	35	$6.77 \pm 0.49 \times 10^{-10}$	$3.31 \pm 0.14 \times 10^{-11}$	$4.96 \pm 0.32 \times 10^{-12}$	$1.21 \pm 0.15 \times 10^{-10}$	This study	
	PLA (L:D = 98:2)	40	35	–	–	–	2.32×10^{-10}	[5]	
	PLA (L:D = 98.7:1.3)	0	30	–	2.6×10^{-11}	5×10^{-12}	1.1×10^{-10}	[7]	
	PLA (L:D = 96:4)	<4	30	–	3.30×10^{-10}	1.30×10^{-10}	1.20×10^{-9}	[4]	
	PLA (L:D = 94:6)	25	35	–	–	–	1.71×10^{-10}	[5]	
	PLA (L:D = 80:20)	0	30	–	1.8×10^{-11}	2×10^{-12}	5.1×10^{-11}	[7]	
	LDPE	43	25	–	2.89×10^{-10}	9.74×10^{-11}	1.26×10^{-9}	[20]	
	PVC (unplasticized)	–	25	–	1.70×10^{-10}	4.53×10^{-12}	1.18×10^{-12}	1.57×10^{-11}	[21]
	PET	–	35	–	8.56×10^{-11}	4.75×10^{-12}	–	2.01×10^{-11}	[22]

Tableau 7 : Coefficients de perméabilité à 35°C aux gaz de différents PLA comparés aux données de la littérature du LDPE, PVC non plastifié et PET (PLA blend 100/0 = L₉₆:D₄ ; PLA blend 8/2 = L₉₆:D₄/L₈₈:D₁₂) [58]

La perméabilité aux gaz pour tous les PLA évolue de la façon suivante : H₂ > CO₂ > O₂ > N₂. De manière générale, la perméabilité des polymères aux gaz diminue lorsque le taux de cristallinité augmente car les domaines cristallins sont imperméables [59, 60]. Cependant, ici, les auteurs ont montré que cette règle n'était pas vérifiée. *Auras et al* [61], ont rapporté le même phénomène en comparant les coefficients de perméabilité au CO₂ de deux PLA. L'un contient 98% de L-lactide et possède un taux de cristallinité de 40%, l'autre contient 94% du monomère L-lactide avec un taux de cristallinité de 25%. Dans le cas du PLA le plus cristallin, la perméabilité est plus élevée. Ce résultat peut s'expliquer par un changement, selon la composition chimique du PLA, de la taille et de la distribution des volumes libres dans les différents matériaux semi-cristallins.

Nous voyons donc ici l'intérêt d'avoir une connaissance assez fine de la morphologie des polymères et en particulier du PLA après cristallisation pour comprendre l'évolution des propriétés de transport.

C.1.3.2- Effet de l'incorporation de charges minérales sur les propriétés barrière

Aucune étude des propriétés barrière des nanocomposites PLA/carbonate de calcium n'a été publiée à ce jour. Quelques études ont été réalisées sur l'influence de la présence de montmorillonites sur les propriétés barrière aux gaz du PLA.

E.Picard [51] a comparé les perméabilités à l'oxygène et à l'hélium d'un PLA pur avec celles des composites PLA/MMT modifié (ammonium quaternaire avec chaîne alkyle).

Les coefficients de perméabilité des composites, contenant 4 et 8% en masse de charges (PLANC4 et PLANC8), ont été mesurés avant et après recristallisation (Tableau 8). La présence de MMT dans le PLA amorphe entraîne une diminution de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène en comparaison au PLA pur. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre bibliographique (Chapitre A.2.4), la présence des charges allonge le chemin de diffusion par un effet de tortuosité, ce qui entraîne une diminution de la perméabilité du matériau. Par ailleurs, la perméabilité à l'oxygène minimum est obtenue pour le composite PLA/MMT recristallisé. Il est observé ici l'effet simultané de la présence des charges imperméables et des sphérolites imperméables sur la diffusion du gaz à travers le PLA.

	T _g (°C)	X _c (%)	P _{He} (barrer)	P _{O2} (barrer)	D _{O2} (10 ⁻⁸ cm ² .s ⁻¹)
PLA film	58	0	11.70	0.50	1.423
PLANC4 film	58	0	10.12	0.42	1.215
PLANC8 film	58	0	9.06	0.38	1.120
PLA film recristallisé	58	46	^{a)}	0.23	0.796
PLANC4 film recristallisé	58	43	^{a)}	0.20	0.693

Tableau 8 : Influence du recuit à 120°C pendant 20 minutes sur la cristallinité et les propriétés de transport à l'oxygène du PLA et des composites PLA/MMT

Ray *et al* [62] ont, également, étudié l'influence de différents types de silicates organophiles sur les propriétés barrière du PLA (Tableau 9). Les nanocomposites ont tous été élaborés de la même manière par extrusion. Seuls le facteur de forme des silicates et la nature du traitement de surface changent. Les coefficients de perméabilité mesurés ont été comparés aux coefficients calculés par des modèles géométriques.

Nanocomposite code ^a	Pristine layered silicates	Particles length (nm)	CEC (meq/100 g)	Organic salt used for the modification of layered silicates
PLA/ODA4	Montmorillonite	150–200	110	Octadecylammonium cation
PLA/SBE4	Montmorillonite	100–130	90	Octadecyltrimethyl ammonium cation
PLA/SAP4	Saponite	50–60	86.6	Hexadecyltributylphosphonium cation
PLA/MEE4	Synthetic fluorine mica	200–300	120	Dipolyoxyethylene alkyl (coco) methylammonium cation

Characteristic parameters of pure PLA and various nanocomposites							
Samples	M _w × 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n	T _g /°C	T _m /°C	T _c /°C	χ _c /%	N × 10 ⁵ /(μm) ⁻¹
PLA	177	1.58	60.0	168.2	127.2	36.0	8
PLA/ODA4	161	1.58	59.3	169.8	98.5	49.1	100
PLA/SBE4	163	1.61	59.7	169.3	100.1	65.0	80
PLA/SAP4	149	1.60	56.0	168.1	89.7	39.7	3
PLA/MEE4	150	1.55	56.4	168.6	99.4	39.6	70

Practical materials properties	PLA	PLA/ODA4	PLA/SBE4	PLA/SAP4	PLA/MEE4
Structure		Intercalated and-flocculated	Intercalated	Disordered intercalated or near to exfoliated	Coexisting of intercalated and exfoliated
O ₂ gas permeability coefficient/(ml mm/n ² day MPa)	200	172	177	120	71
O ₂ gas permeability coefficient/(ml mm/n ² day MPa) ^a	200	180	188	169	68

^a Calculated on the basis of Nielsen theoretical equation (Eq. (3) in the text).

Tableau 9 : Caractéristique thermiques, cristallines et coefficients de perméabilité à l'oxygène de différents nanocomposites PLA/silicates pour différentes charges dont les caractéristiques sont précisées

Selon les auteurs, l'ajout des charges entraîne une diminution de perméabilité du PLA liée à un phénomène de tortuosité. Les mesures expérimentales sont similaires aux valeurs calculées selon le modèle géométrique de Nielsen, ce qui confirme cette hypothèse, excepté pour le système PLA/SAP4 pour lequel la perméabilité mesurée est largement inférieure. Dans ce cas, les auteurs affirment que l'état de dispersion des charges, majoritairement exfoliées, et les interactions entre les charges et le PLA assez fortes, peuvent contribuer à augmenter la quantité d'interfaces faiblement diffusives et à diminuer en conséquence la perméabilité. Selon les auteurs, il se formerait à l'interface saponite/PLA, un oxyde de phosphonium par réaction du cation alkylphosphonium présent sur la charge avec les groupes hydroxydes du PLA. Cet exemple montre l'importance de l'influence des interactions charge/polymère sur les propriétés barrière des composites.

De la même manière, *Petersson et al* [63] ont montré l'importance d'obtenir une bonne interface pour améliorer les propriétés barrière. En effet, ils ont mesuré la perméabilité à l'oxygène de nanocomposites PLA chargés de particules de cellulose (cellulose microcristalline). Ces composites ont été élaborés par procédé cast dans le chloroforme et les analyses de microscopie électronique ont mis en évidence une dispersion des charges médiocre dans le PLA avec la présence de larges agrégats (Figure 20). La présence de 5% en masse de ces charges entraîne une augmentation de 240% de la perméabilité à l'oxygène en comparaison du PLA seul. Ce résultat traduit, selon les auteurs, les très faibles interactions entre les charges et la matrice qui contribuent à l'accélération de la vitesse de diffusion du gaz aux interfaces charges/polymère et par conséquent augmentent la perméabilité du matériau.

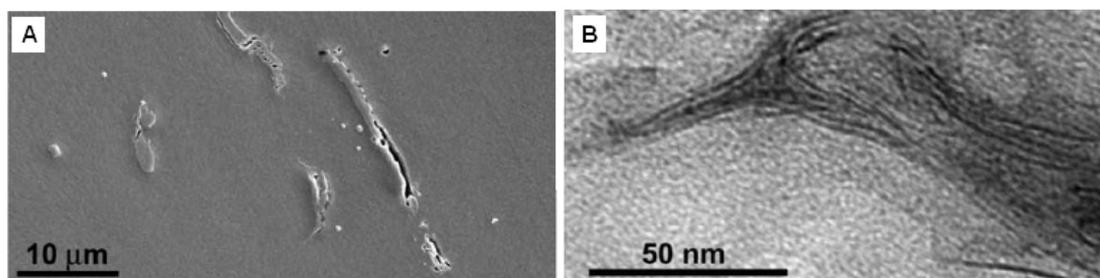


Figure 20 : Cliché (A) MEB et (B) TEM de composites PLA/cellulose microcristalline (5% en masse) [63]

Nous avons mis en évidence, par l'analyse de ces études, l'intérêt d'aboutir à une dispersion de charges optimisée, tout en développant des interfaces charges/matrice faiblement diffusives, pour optimiser les propriétés barrière. Il sera donc intéressant d'étudier le rôle des différents traitements de surface des CCP sur l'ensemble de ces paramètres.

C.1.4 – Conclusion

L'étude bibliographique des nanocomposites à base de polylactide a montré l'intérêt d'ajouter des charges minérales dans ce polymère pour l'amélioration des propriétés finales du matériau. L'étude des propriétés barrière des nanocomposites PLA/carbonate de calcium n'a, à ce jour, pas encore été réalisée. Ce thème fera l'objet de notre étude expérimentale et nous porterons un intérêt tout particulier sur le rôle de l'état de dispersion de ces charges et de leur traitement de surface sur la perméabilité du PLA amorphe.

Dans cette étude bibliographique, nous avons également montré que la cristallinité du PLA était un facteur influant sur les propriétés barrière du polymère et que l'introduction de certaines charges minérales, en particulier les montmorillonites, peut favoriser la cristallisation et modifier le taux de cristallinité final du matériau. Ainsi nous nous attacherons également dans l'étude expérimentale qui suit, à mettre en relation la morphologie et la cristallinité avec les propriétés barrière des nanocomposites PLA/CaCO₃.

C.2 - Partie expérimentale

L'élaboration de nanocomposites « naturels » à base de polylactide, ayant des propriétés barrière améliorées, est un challenge intéressant puisqu'il participe à une démarche de développement de matériaux éco-conçus.

Les nanocomposites PLA/carbonate de calcium entrent dans ce cadre. Ces matériaux seront élaborés selon deux voies de mise en œuvre : fondu et solvant.

Dans le cadre de l'étude de ces composites, une attention particulière sera accordée à l'observation de l'état de dispersion des charges carbonate de calcium dans le PLA, à l'étude de l'influence de la présence de ces charges sur la morphologie cristalline du polymère, ainsi qu'à l'analyse des propriétés barrières aux gaz des composites élaborés.

Afin d'adapter au mieux les interactions charge/matrice, nous avons sélectionné des CCP avec différents traitements de surface, tout en gardant une charge de référence qui sera le CCP non traité. Ainsi, nous avons étudié les systèmes PLA/CCP suivants : PLA/CCP non traité (CCP-NT) utilisé comme référence, PLA/CCP enrobé stéarine (CCP-S ; CCP-SPVP) et PLA/CCP enrobé polycaprolactone (CCP-P). Nous avons également étudié des systèmes à base de PLA et CCP-P plus complexes pour lesquels nous avons ajouté un compatibilisant afin de faire varier les forces d'interactions entre matrice et charges.

C.2.1 – Influence de la mise en œuvre sur le PLA

L'optimisation des procédés de mise en œuvre a constitué une première étape dans l'élaboration des matériaux références et nanocomposites. Nous avons décidé d'élaborer nos matériaux selon deux modes de mise en œuvre : voie fondu par extrusion et voie solvant par procédé cast.

L'influence des paramètres de mise en œuvre a été observée sur la dégradation du PLA, sur sa morphologie cristalline ainsi que sur ses propriétés barrières. Cette première étude a été nécessaire afin de s'affranchir de tous les facteurs qui pourraient entraîner une modification des propriétés et de la morphologie cristalline du PLA autre que l'ajout de charges minérales. En effet, comme l'ont montré des études antérieures menées au laboratoire et dans la littérature sur le sujet [3], les propriétés du PLA non mis en œuvre sont souvent

différentes des propriétés du PLA après une étape de mélangeage thermomécanique. Ainsi pour avoir un réel système de référence, il est nécessaire d'appliquer au PLA le même traitement thermomécanique que celui qui sera appliqué aux composites. Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment dans la partie bibliographique (C.1.1.2ii, p147), le PLA est sensible aux conditions utilisées lors de sa mise en œuvre, il sera donc important d'optimiser les conditions du procédé d'élaboration des matériaux.

C.2.1.1 - Mise en œuvre par voie fondu

i - Optimisation des paramètres d'extrusion

Sur la base de nos recherches bibliographiques [17, 18, 24, 27], nous avons décidé de réaliser nos mélanges en extrudeuse bi-vis, sous atmosphère inerte, dans une gamme de température allant de 180°C à 200°C, pour des temps variant entre 10 et 15 minutes. La vitesse de rotation a été fixée à 50 tr/min. Deux conditions de séchage ont été étudiées (Tableau 10). En effet, la présence d'eau lors de la mise en œuvre en température du PLA peut, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, accélérer sa dégradation. L'eau va entraîner des réactions d'hydrolyse des groupements esters, ce qui conduit à la formation d'acide lactique ou d'oligomère et par conséquent à une diminution de la masse molaire du PLA. Ainsi et afin de limiter cette dégradation, qui peut affecter les propriétés finales du matériau, il est important de déterminer les conditions de séchage du PLA avant transformation.

L'étude de l'influence de l'étape de pré-séchage et des conditions de mise en œuvre sur la masse molaire du PLA ainsi que sur sa viscosité, nous a permis de fixer les conditions optimums de mise en œuvre du PLA en mini- extrudeuse.

Les différentes conditions opératoires étudiées ainsi que les masses molaires du PLA résultant des procédés associés, sont résumées dans le Tableau 10.

Procédure	Paramètres opératoires			Masse molaire moyenne en nombre Mn (g/mol)
	t (min)	T (°C)	Séchage	
0			PLA avant mise en œuvre (PLA granulé)	$12,0 \cdot 10^5$
1	15	200	Étuve sous vide : une nuit, 50°C	$0,7 \cdot 10^5$
2	10	185	Étuve sous vide : une nuit, 50°C	$10,2 \cdot 10^5$
3	10	200	Étuve : 2h, 90°C	$0,8 \cdot 10^5$
4	10	185	Étuve : 2h, 90°C	$11,2 \cdot 10^5$

Tableau 10 : Évolution des masses molaires du PLA en fonction des paramètres de mise en œuvre et des conditions de pré-séchage des granulés

Si l'on considère les procédures 1 et 3, pour une température d'extrusion de 200°C et quelles que soient les conditions de séchage, les valeurs des masses molaires moyennes en nombre obtenues sont les plus faibles. De plus, la variation du temps de mélange n'entraîne pas de variation importante de la masse molaire moyenne \overline{Mn} du PLA.

Pour une température d'extrusion fixée à 185°C, les conditions de séchage entraînent peu de différences de \overline{Mn} . On observe néanmoins, qu'il est préférable d'effectuer un séchage à plus haute température (90°C) car c'est dans ce cas que la \overline{Mn} la plus élevée est obtenue.

Les mesures de viscosité du PLA complètent les résultats précédents. La diminution de viscosité du PLA peut être attribuée à sa dégradation, donc à la diminution de masse molaire, lors de l'étape de mise en œuvre. Sur la Figure 21, représentant l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence, on observe une diminution de cette grandeur lorsque la température d'extrusion augmente et lorsque la température de séchage diminue.

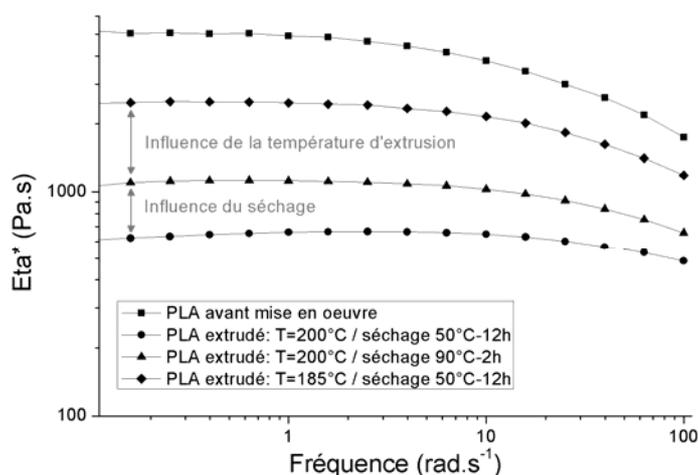


Figure 21 : Mesure de viscosité du PLA en fonction de la fréquence à 200°C: comparaison des PLA extrudés selon les différentes procédures décrites dans le Tableau 10 avec le PLA avant mise en œuvre

Ces résultats ont permis de fixer les conditions optimales pour la mise en œuvre du PLA par voie fondu. Ainsi, par la suite tous les matériaux à base de PLA ont été élaborés selon la procédure suivante :

- Extrusion sous atmosphère inerte à 185°C pendant 10 minutes.
- Séchage préalable du PLA en étuve à 90°C pendant 2h.

Tous les matériaux sont pressés à 200°C après extrusion afin de préparer les échantillons sous forme de films d'une épaisseur de 100µm.

ii - Propriétés thermiques et cristallines du PLA

Le thermogramme DSC du film PLA pressé après extrusion est présenté en Figure 22.

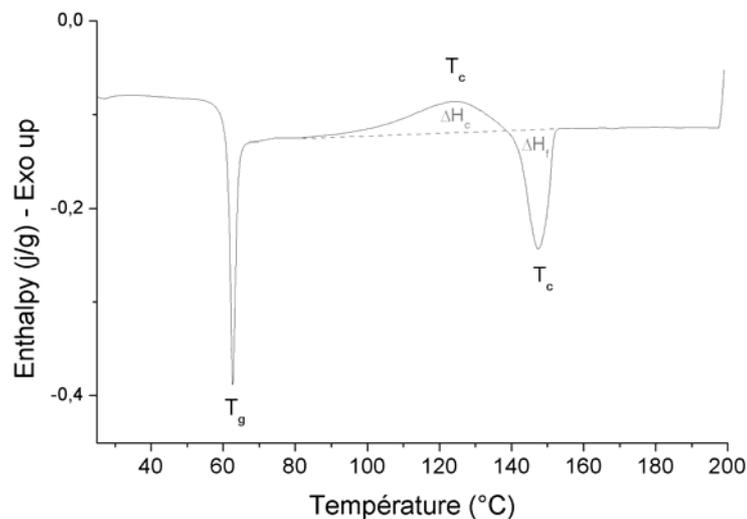


Figure 22 : Thermogramme DSC du film PLA pressé après extrusion (montée en température 10°C/min)

La température de transition vitreuse (T_g) du PLA se situe à 59°C. Au niveau de cette T_g , est observé un phénomène endothermique qui peut être associé à un phénomène de vieillissement physique. L'observation de ce phénomène n'est pas exceptionnelle dans le cas du PLA [64-66]. Le paragraphe suivant sera consacré à l'étude de l'influence de ce phénomène de vieillissement physique sur les propriétés de transport du PLA.

La température au maximum du pic de cristallisation froide (T_c) de l'échantillon est égale à 125°C et la température de fusion (T_f) à 148°C. Les enthalpies de cristallisation (ΔH_c) et de fusion (ΔH_f) ont été mesurées. Leurs valeurs sont respectivement, de 7.0 J/g et 7.1 J/g, ce qui signifie que le film de PLA pressé après extrusion est initialement amorphe. Il cristallise pendant le cycle DSC, lors de la montée en température. Un seul pic de fusion est par ailleurs observé sur le thermogramme. Cela est sans doute dû à la vitesse de montée en température (10°C/min) relativement rapide utilisée au cours de l'analyse. Dans la littérature, les échantillons présentant deux pics de fusion sont souvent observés pour des vitesses de montée en température inférieures à 10°C/min (paragraphe C.1.2.1i, p151).

Les analyses DSC ont mis en évidence un phénomène de vieillissement physique marqué sur le film de PLA référence amorphe. Nous allons examiner plus en détails ce phénomène et ses conséquences potentielles sur les propriétés de transport du PLA. De plus, nous allons également étudier la cristallisation du PLA sous conditions isotherme et les conséquences des conditions de cristallisation sur la morphologie cristalline et les propriétés barrière du PLA.

Il faut préciser que l'objectif majeur de ces travaux est d'étudier l'influence de l'incorporation des charges CCP sur les caractéristiques morphologiques et les propriétés finales du PLA. Il est donc nécessaire de caractériser précisément les matériaux qui serviront de référence pour nos travaux. C'est dans cette optique qu'a été réalisée cette première étude sur le PLA extrudé pur.

iii - Phénomène de vieillissement physique du PLA et incidence éventuelle de ce phénomène sur les propriétés de transport

Selon J.P. Trotignon [67] «Lorsqu'un matériau polymère est refroidi, au terme de ses opérations de mise en forme, la mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur lors de la cristallisation ou de la vitrification. Les changements de configuration du système macromoléculaire nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que cet équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Le matériau se fige alors dans un état métastable. Il se trouve donc hors équilibre. ». La densité et la taille des volumes libres de la matrice polymère résultant de cet état hors d'équilibre pourraient être assez différentes de celles obtenues après un refroidissement lent du matériau, qui l'aurait conduit à atteindre son équilibre thermodynamique. De plus, une évolution de cet état de non équilibre vers un état d'équilibre, de par une réorganisation lente des chaînes macromoléculaires (qui correspond au phénomène de vieillissement physique) pourrait aussi conduire à des propriétés de transport différentes. Il a déjà été montré que ce phénomène a un impact important sur les propriétés de transport de films polymères minces utilisés dans le domaine de la sélectivité gazeuse [68, 69]. Par exemple, *Freeman et al* [70] ont montré une évolution dans le temps de la perméabilité à l'oxygène pour des films polysulfone (épaisseur 20 nm à 465 nm) qu'ils ont attribuée à un phénomène de vieillissement physique. Ainsi, comme l'un des axes de recherche développé

dans cette thèse est d'évaluer l'influence de différents traitements thermiques visant à induire une cristallisation du polymère, il s'avère intéressant au préalable de tenter de s'affranchir du phénomène de vieillissement physique tout en conservant un matériau amorphe et d'observer si dans notre cas, ce phénomène a une influence sur nos films de PLA.

Quelques études ont été réalisées sur le phénomène de vieillissement physique du PLA [64, 66]. Dans le cas du PLA, ce phénomène correspond à un réarrangement des chaînes de conformation *gauche-trans* (gt) de haute énergie en une conformation *gauche-gauche* de plus basse énergie. Cependant, aucune étude n'a été recensée sur l'impact du vieillissement physique sur les propriétés finales du PLA.

Pour vérifier l'influence du vieillissement physique sur les propriétés barrière de nos films de PLA, nous avons tenté de faire évoluer ce phénomène et d'observer les conséquences de cette évolution sur la perméabilité aux gaz du PLA. Pour cela, plusieurs conditions de recuit à des températures proches de la T_g ont été appliquées à l'échantillon de PLA amorphe, dans l'objectif d'éliminer le vieillissement physique tout en gardant un polymère amorphe. Les échantillons sont toujours refroidis lentement (refroidissement dans l'étuve après arrêt du système de chauffe). Les procédures de recuit des différents échantillons sont présentées ci-dessous (Tableau 10). Il faut préciser que la gamme de température fixée pour faire les traitements thermiques est restreinte car si la température devient trop élevée, il est possible de recristalliser le PLA, ce que nous voulons absolument éviter ici.

Échantillons

PLA amorphe

PLA – recuit à 55°C pendant 2h + refroidissement lent à T_{amb}

PLA – recuit à 60°C pendant 3h+ refroidissement lent à T_{amb}

PLA – recuit à 70°C pendant 3h+ refroidissement lent à T_{amb}

Tableau 11 : Procédures de recuit du PLA

Une analyse DRX a été menée pour voir si ces échantillons ont cristallisé ou non pendant le traitement thermique (Figure 23). Sur les diffractogrammes des échantillons de PLA avant recuit et après recuit à 55°C et 60°C, n'est visible que le halo amorphe. Le film PLA recuit à 70°C est semi-cristallin. Ainsi sur le diffractogramme sont visibles, pour cet échantillon, les pics de diffraction caractéristiques de la phase cristalline α du PLA aux angles 2θ à 17° et 19.2° associés aux plans de diffraction (200) et (203).

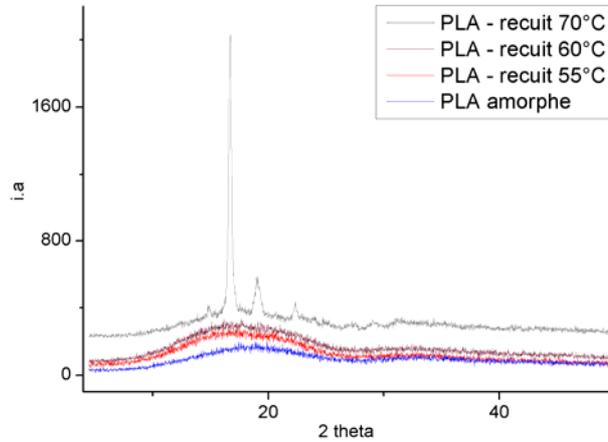


Figure 23 : Spectres DRX du PLA référence amorphe et du PLA après recuit

L'allure des thermogrammes DSC confirme les résultats DRX (Figure 24). En effet, les différences d'enthalpies de fusion et de cristallisation montrent, dans le cas de l'échantillon recuit à 70°C, que celui-ci a un taux de cristallinité de 26%. Pour les autres échantillons, la différence entre ΔH_c et ΔH_f est nulle, indiquant que ces films sont amorphes.

De plus, pour les films de PLA non recuit et recuits à 55°C et 60°C est visible au niveau de la température de transition vitreuse, un « phénomène endothermique » caractéristique du vieillissement physique. D'après une étude de *Cai et al* [66], l'intensité du phénomène de vieillissement physique peut être « quantifiée » en mesurant l'enthalpie en excès (ΔH_{ex}) qui est créée au niveau de la T_g (Tableau 12).

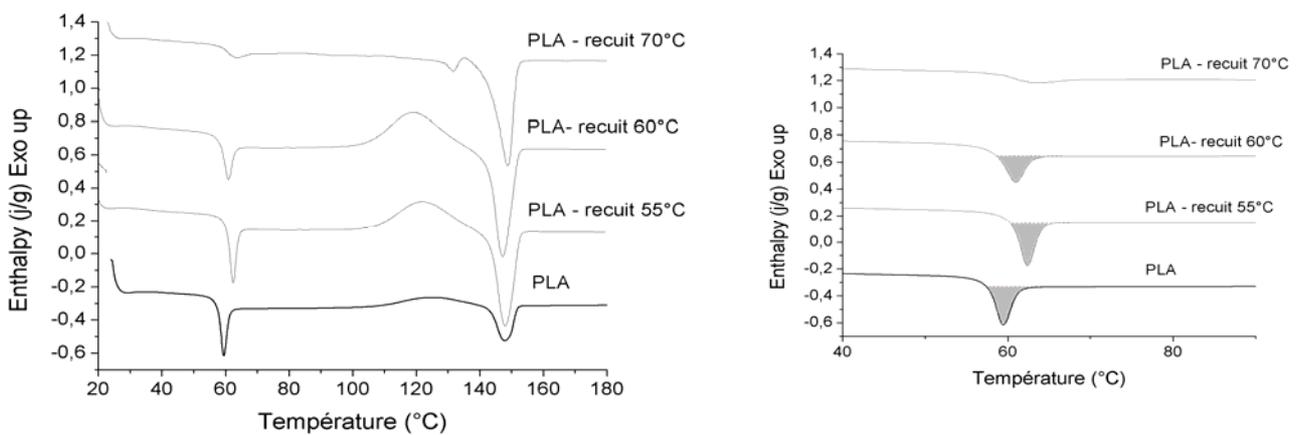


Figure 24 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA ;(gauche) évolution en fonction des procédures de recuit, (droite) zoom au niveau de la température de transition vitreuse (10°C/min de 20 à 200°C).

Échantillons	ΔH_c (j/g)	ΔH_f (j/g)	ΔH_{ex} (j/g)
PLA amorphe	7.0	7.1	3.5
PLA – recuit à 55°C pendant 2h + refroidissement à Tamb lent	20.1	20.3	4.1
PLA – recuit à 60°C pendant 3h+ refroidissement à Tamb lent	23.2	24.0	2.9
PLA – recuit à 70°C pendant 3h+ refroidissement à Tamb lent	/	24.2	/

Tableau 12 : Évolution de ΔH_c , ΔH_f , ΔH_{ex} en j/g pour les films de Pla selon les différentes procédures de recuit

Les résultats du Tableau 12 montrent que ΔH_{ex} évolue avec le recuit du PLA. Ces recuits ne nous permettent pas d'éliminer totalement ce vieillissement physique sans cristalliser le PLA (cas du recuit à 70°C). Cependant, lorsque l'échantillon subit un traitement thermique à 60°C, le phénomène de vieillissement physique est atténué. L'impact de ce phénomène a été étudié sur les propriétés barrière du PLA à l'hélium et à l'oxygène, l'intérêt du choix de ces deux gaz étant leur diamètre cinétique différent. La figure 26 compare les valeurs des coefficients de perméabilité des différents échantillons.

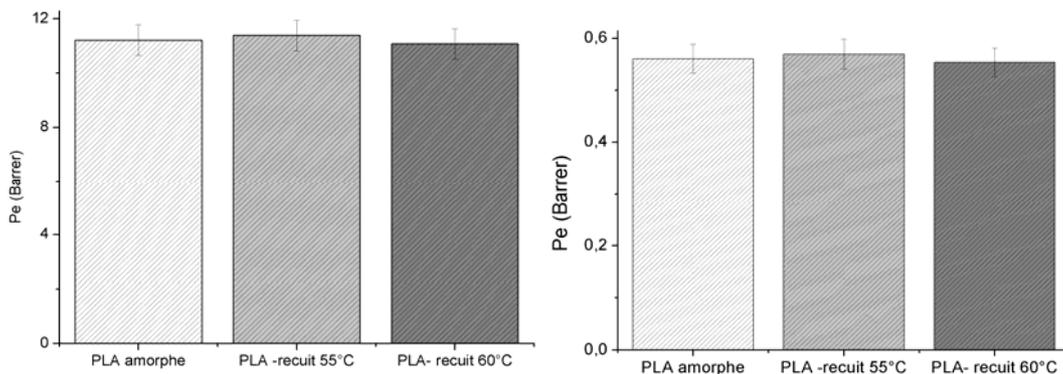


Figure 25 : Perméabilité à l'hélium (gauche) et à l'oxygène (droite) des échantillons de PLA référence amorphe et après recuit (20°C, 3bars)

Les coefficients de perméabilité sont, compte tenu des incertitudes, équivalents pour les trois échantillons, que ce soit pour l'hélium ou l'oxygène. Nous pouvons donc conclure, que les changements induits par le vieillissement physique pour la gamme explorée ne sont pas suffisamment importants, dans le cas de nos films PLA, pour induire un changement dans le transport d'une molécule de petite taille (hélium) ou de taille plus importante (oxygène). Compte-tenu de l'impossibilité d'éliminer totalement le phénomène de vieillissement physique en s'affranchissant de tout phénomène de cristallisation, nous avons considéré ces valeurs de coefficients de perméabilité comme les valeurs références pour le PLA amorphe.

Ces valeurs nous permettront de discuter, par la suite, plus en détail de l'influence de la cristallisation sur le transport de gaz dans le PLA.

iv- Cristallisation du PLA en conditions isothermes

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique, la cristallinité du PLA peut être augmentée en effectuant un recuit de l'échantillon dans des conditions isothermes. Une étude de la cristallisation en condition isotherme de nos échantillons a été réalisée afin d'optimiser le processus de cristallisation lors de l'élaboration des composites.

D'après le thermogramme DSC du PLA amorphe (Figure 24), la cristallisation froide du PLA intervient entre 90°C et 140°C. Ainsi, des traitements isothermes ont été conduits pour des températures comprises entre 90°C et 130°C selon le protocole suivant : montée en température à la température de recuit à 20°C/min et durée de l'isotherme fixée à 40 min pour s'assurer que la cristallisation est complète. Les effets exothermiques liés au phénomène de recristallisation au cours des isothermes ont été enregistrés et les thermogrammes correspondants sont présentés en Figure 26A. Les valeurs des enthalpies déduites de l'intégration des pics exothermiques permettent de calculer le taux de cristallinité atteint à la fin des traitements isothermes, ainsi que le temps de demi-cristallisation. Ces deux paramètres sont représentés sur la Figure 26B.

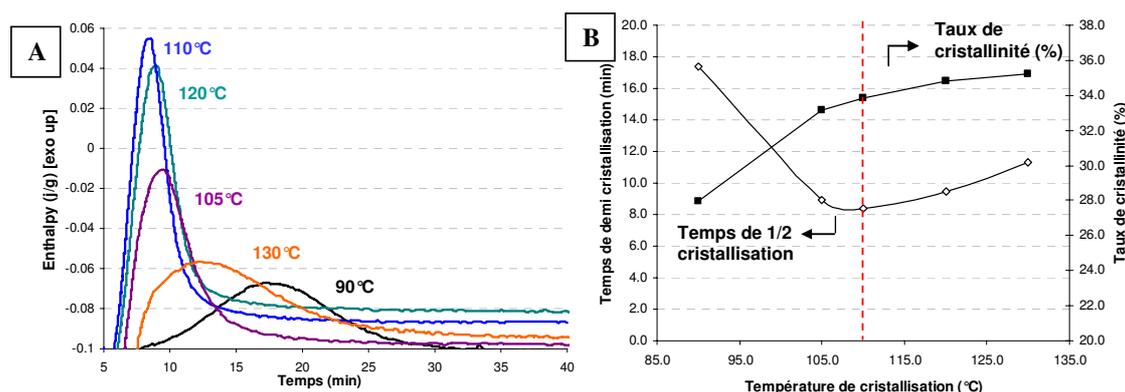


Figure 26 : (A) Enthalpie de cristallisation du PLA et (B) Évolution du temps de demi-cristallisation et du taux de cristallinité en fonction des isothermes à T = 90, 105, 110, 120 et 130°C

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux décrits dans la bibliographie [35] et classiques pour des polymères semi-cristallins. Ainsi, en fonction de la température d'isotherme fixée, le

temps de cristallisation va varier. On constate que ce temps de cristallisation passe par un minimum pour une température de 110°C, température à laquelle la cinétique de cristallisation est la plus rapide (C.1.2.1ii, p 152). On observe également que le taux de cristallinité augmente lorsque la température d'isotherme augmente. Pour des températures supérieures à 110°C, ce taux de cristallinité atteint un palier à 35%.

A la suite du traitement isotherme, les échantillons ont été refroidis rapidement (20°C/min jusqu'à 20°C) et une nouvelle montée en température a été réalisée (10°C/min de 20°C à 200°C) sur ces échantillons. Les thermogrammes associés à cette montée en température sont représentés en Figure 27 et les données thermiques issues des thermogrammes sont reportées dans le Tableau 13. La température de transition vitreuse est identique quelle que soit la température de recuit et identique à celle déterminée sur le PLA totalement amorphe. De plus, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le phénomène de vieillissement physique n'est plus visible après cette étape de cristallisation.

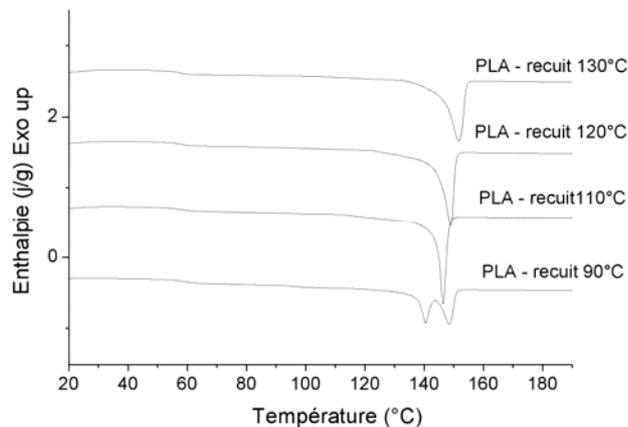


Figure 27 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA : montée en température à 10°C/min après recuit à Tisotherme entre 90°C et 130°C

Échantillons	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (j/g)	Xi (%)
PLA – recuit 90°C	59	140 148	29	31
PLA – recuit 110°C	59	146	36.5	38
PLA – recuit 120°C	58	149	37	39
PLA – recuit 130°C	58	151	37	39

Tableau 13 : Évolution de T_g, T_f, ΔH_f et du taux de cristallinité (Xi) pour les films de PLA selon les différents recuits

Aucun phénomène de cristallisation résiduelle n'est observé. Compte-tenu des incertitudes considérées sur la détermination des taux de cristallinité (environ 5%), les taux de cristallinité calculés à partir de l'enthalpie de fusion, sont en accord avec les taux de cristallinité calculés à partir de l'enthalpie enregistrée lors de l'isotherme. Pour les températures de recuit supérieures à 110°C, le taux de cristallinité atteint un palier ($X_i = 38\%$). D'après les études bibliographiques existantes sur le PLA, le taux de cristallinité de ce polymère est souvent aux environs de 40% [61, 71].

Les températures de fusion, quant à elles, évoluent en fonction de la température de recuit. Un double pic de fusion est visible pour une température de recuit de 90°C. Dans les autres cas, un seul pic de fusion est observé. De plus, la T_f augmente lorsque la température de l'isotherme augmente. On peut donc en conclure qu'en fonction de la température d'isotherme fixée, la morphologie des lamelles cristallines formées va évoluer. Plus la température de cristallisation augmente et plus la taille des lamelles cristallines sera importante ce qui induit une différence de température de fusion. Ces observations sont en accord avec les tendances généralement observées pour les polymères.

Pour conclure sur l'étude précédente, les températures de recuit de 110°C et 120°C semblent intéressantes car elles combinent une cristallisation maximum pour un temps de cristallisation minimum. De plus, nous avons vu précédemment que la morphologie cristalline du PLA pouvait évoluer en fonction de la température de recuit. Ainsi, celle-ci a été étudiée, par analyse des rayons X (diffraction et diffusion aux petits angles) et microscopie optique, sur les films PLA ayant subi un recuit à 110°C et 120°C.

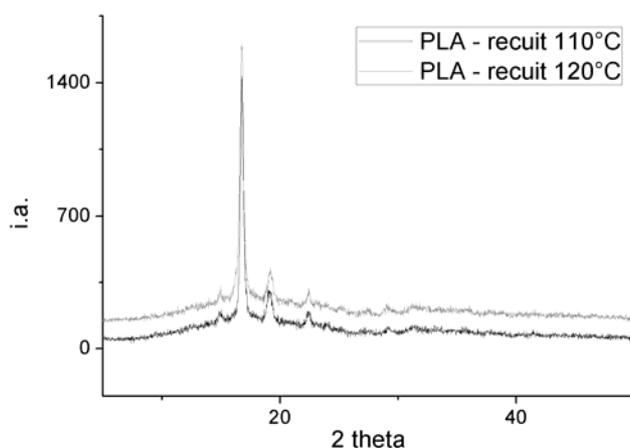


Figure 28 : Spectre DRX aux grands angles des échantillons de PLA après recuit à 110°C et 120°C

Sur les diffractogrammes des films PLA recuits à 110 et 120°C (Figure 28), sont visibles les pics de diffraction aux angles 2θ à 17° et 19.2° associés aux plans de diffraction (200) et (203), caractéristiques de la phase cristalline α du PLA. L'analyse de la largeur des raies à mi-hauteur étant délicate du fait de l'intensité assez faible du pic centré à 19.2°, il semble difficile de conclure quant à d'éventuelles différences sur les lamelles cristallines entre ces deux conditions de recuit.

L'analyse de microscopie optique entre analyseur et polariseur croisés va nous permettre d'observer les sphérolites (Figure 29).

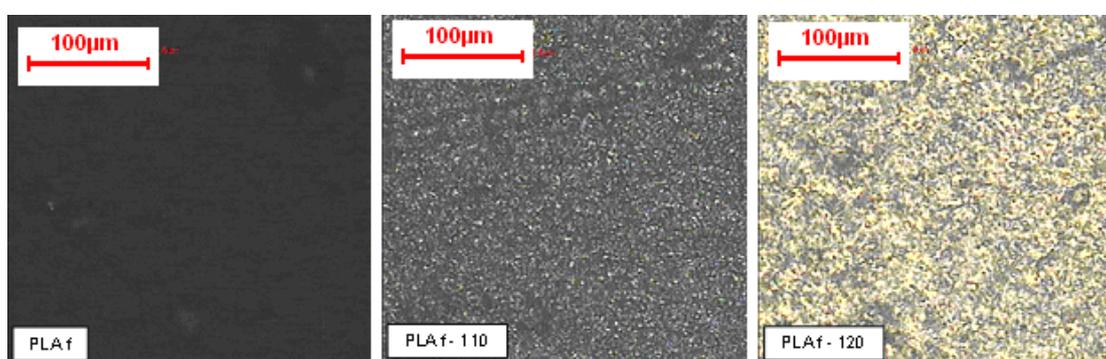


Figure 29 : Clichés réalisés par microscopie optique du film PLA amorphe (PLA f) et des échantillons recuits à 110°C (PLA f-110) et 120°C (PLA f-120) (échelle = 100µm)

Les zones biréfringentes indiquent la présence de sphérolites. Elles sont présentes sur les clichés des échantillons recuits. Les sphérolites étant trop petits, nous ne pouvons pas mesurer leurs tailles. Cependant les zones cristallines sont mieux visualisées pour l'échantillon recuit à 120°C.

Ainsi, nous avons entrepris des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour déterminer la taille des lamelles cristallines. Sur la Figure 30 est représentée l'évolution de la valeur $i \cdot q^2$ (intensité diffusée multipliée par le carré du vecteur de diffusion) en fonction du vecteur de diffusion q . La valeur q_{\max} obtenue pour une valeur $i \cdot q^2$ maximale va permettre de déterminer la largeur des lamelles cristallines (B.2.2.2.v). Sur la Figure 30, on observe que la valeur de q_{\max} est décalée vers les valeurs de q plus faibles quand la température de recuit augmente, ce qui indique que la longue période est plus importante. Puisque les taux de cristallinité calculés par analyses DSC sont proches pour les deux conditions de recuit considérées, il s'ensuit que la taille des lamelles cristallines calculée sera différente et plus élevée pour la température de recuit la plus importante.

Les tailles des lamelles cristallines (L_c) et de la longue période (L_p) ont été calculées et sont reportées dans le Tableau 14.

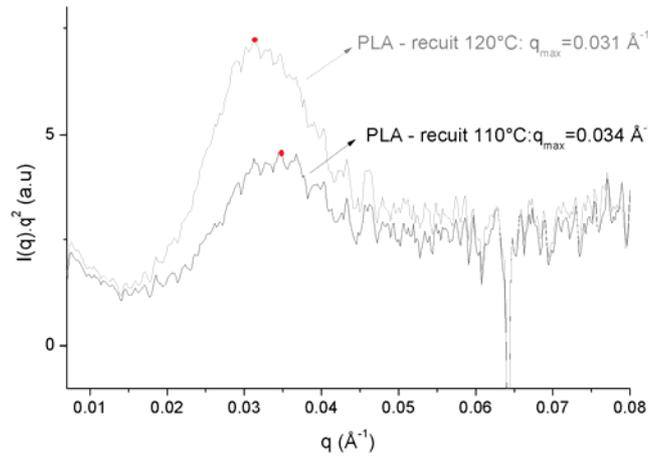


Figure 30 : Spectre de diffusion SAXS des échantillons PLA recuits à 110°C et 120°C : détermination de q_{max}

Échantillons	χ_i (%)*	q_{max}	L_p (nm)**	L_c (nm)***
PLA – recuit 110°C	33.9	0.034	18.5	6.3
PLA – recuit 120°C	34.8	0.031	20.3	7.1

* données DSC : calculés d'après l'enthalpie ΔH_f

** $L_p = 2\pi/q_{max}$

*** $L_c = L_p \cdot \chi_i$

Tableau 14 : Tailles des lamelles cristallines calculées à partir de q_{max} , χ_i et L_p

D'après nos calculs, la largeur des longues périodes L_p , est d'environ 20nm. Ces valeurs sont corrélables avec celles calculées dans l'étude de *Tsai et al* [72]. Les largeurs des lamelles cristallines L_c , calculées à partir de L_p , sont de 6.3nm et 7.1nm pour les échantillons de PLA recuits respectivement, à 110°C et 120°C. On observe donc une légère différence de taille des lamelles cristallines entre ces deux températures de recuit. Il est cependant intéressant de savoir si cette différence peut avoir un effet sur les propriétés barrière.

En effet, d'après la loi de Maxwell, qui a été largement utilisée pour prédire la perméabilité de matériaux semi-cristallins, seule la cristallinité globale du polymère rentre en compte dans le calcul de cette perméabilité. Dans notre cas, les films de PLA ont des taux de cristallinité quasiment identiques mais ils montrent toutefois une petite différence de taille de lamelles cristallines. Est-ce que cette différence peut avoir un impact sur les propriétés barrière aux gaz de nos échantillons. Pour répondre à ces interrogations, nous avons réalisé des mesures de

perméabilité à l'hélium, à l'oxygène et au dioxyde de carbone sur les échantillons de PLA ayant subi des recuits à 110°C et 120°C (Figure 31).

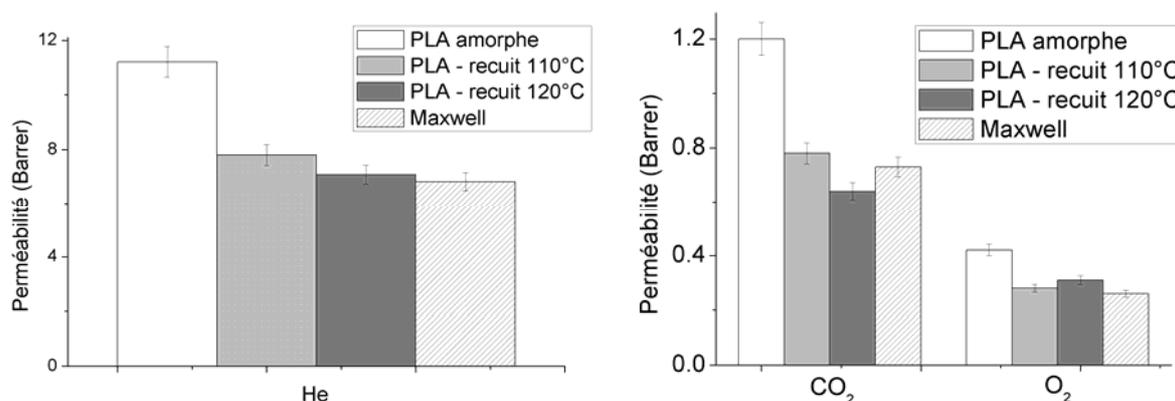


Figure 31 : Influence de la température de recuit d'un film PLA sur le coefficient de perméabilité à l'hélium

Pour tous les gaz, le PLA amorphe, a une perméabilité plus importante que les PLA recuits à 110°C ou 120°C. Compte-tenu des barres d'incertitude, quel que soit le gaz, les coefficients de perméabilité des films recuits sont relativement similaires, indiquant que les différences de morphologie cristalline observées en microscopie optique et SAXS, ne semblent pas induire de différences de perméabilité au gaz des échantillons. On peut donc en déduire que le taux de cristallinité est le facteur prépondérant dans la diminution de perméabilité du PLA. Ainsi, la loi de Maxwell reflète assez bien les résultats expérimentaux dans le cas de nos échantillons semi-cristallins. Il est à noter que du fait des valeurs de densité très voisines des phases amorphes et cristallines du PLA (1.24 et 1.29 respectivement), les calculs de Maxwell ont été effectués avec les valeurs de taux de cristallinité déterminées par analyse DSC.

En conclusion, outre une étude approfondie des conditions de cristallisation du PLA, cette partie a permis d'optimiser le processus de mise en œuvre du PLA et, par conséquent, le protocole qui sera utilisé pour préparer les composites par voie fondu. Ainsi la procédure de mise en œuvre, qui limite au maximum la dégradation du PLA et qui sera utilisée, est la suivante : extrusion à 185°C, 50 tr/min, pendant 10 minutes, sous atmosphère inerte avec un séchage préalable des composés à 90°C pendant 2 heures. Tous les échantillons sont pressés à 200°C après extrusion afin de les conditionner sous forme de films d'une épaisseur de 100µm.

Les échantillons étant amorphes en sortie d'extrudeuse et afin d'augmenter leur taux de cristallinité, un recuit à 110°C pendant 20 minutes sous presse sera effectué. L'analyse de la structure cristalline du PLA a permis de fixer une température de recuit à 110°C comme étant celle où la cristallisation est optimale en un minimum de temps. Ce recuit conduit à un taux de cristallinité de 35% qui améliore les propriétés barrière de 30% environ. L'évolution des propriétés de transport en fonction du taux de cristallinité est en accord avec la loi de Maxwell, et de faibles variations d'épaisseur des lamelles cristallines n'ont pas d'impact significatif sur ces propriétés.

C.2.1.2 - Mise en œuvre par voie solvant

En parallèle de l'étude portant sur la voie fondu, l'optimisation de la procédure de mise en œuvre du PLA par voie solvant a également fait l'objet d'une étude approfondie.

i - Optimisation des paramètres de mise en œuvre par procédé cast

Les films de PLA d'une épaisseur de 100µm, ont été élaborés par procédé cast. Une solution de PLA dans le chloroforme est préparée (dissolution à température ambiante et pour une concentration de 0.07g_{PLA}/ml de solvant). Cette solution est ensuite coulée dans une coupelle en verre. Un film de PLA est obtenu après évaporation du chloroforme et séchage du matériau. Plusieurs tests ont été réalisés afin de trouver les conditions de séchage optimales pour éliminer un maximum de solvant.

Ainsi, après séchage pendant une semaine à l'air ambiant du PLA, il reste 7% de solvant résiduel dans le film PLA (mesuré par ATG : Figure 32). Le thermogramme DSC et les données thermiques (Figure 32 et Tableau 15) du film PLA avant séchage montrent que le polymère est amorphe. De plus, comme attendu, le phénomène de vieillissement thermique n'a pas lieu par cette voie de mise en œuvre en comparaison du PLA élaboré en voie fondu.

La présence de solvant peut avoir des conséquences sur la perméabilité des films, nous avons donc décidé d'optimiser le séchage par un traitement thermique additionnel pour éliminer un maximum de solvant. Plusieurs tests de séchage ont été réalisés (étuve sous vide : 60°C/1 nuit – 70°C/1 nuit – 90°C/1 nuit – 90°C/2h). D'après les thermogrammes ATG réalisés sur ces échantillons, une quantité maximale de solvant est éliminée pour une température de séchage

de 90°C et une durée de traitement thermique de deux heures. Dans ces conditions, le taux de solvant résiduel est inférieur à 2%.

Le thermogramme DSC du PLA ayant subi un post traitement à 90°C, montre que l'échantillon est semi-cristallin avec un taux de cristallinité de 30%. Ceci n'est pas étonnant car, dans nos études précédentes, il a été constaté que le PLA peut cristalliser à partir de 70°C (C.2.1.1.iv, p174). De plus, un double pic de fusion est observé pour cet échantillon. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour un film PLA élaboré en voie fondu ayant subi un traitement thermique à 90°C.

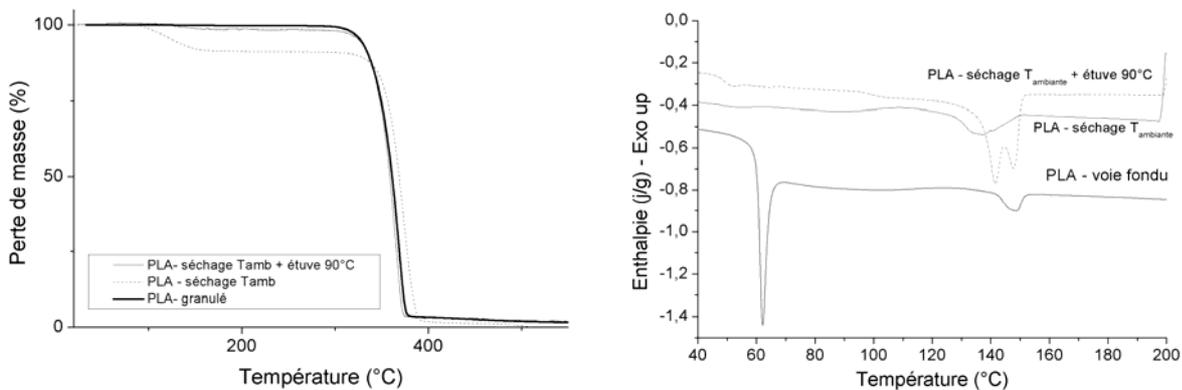


Figure 32: Thermogrammes ATG et DSC des films PLA élaborés en voie solvant après séchage à température ambiante et après un séchage supplémentaire à 90° en étuve pendant 2h

Échantillons	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _c (j/g)	ΔH _f (j/g)	Xi (%)
PLA solvant – séchage à Tambiente + 90°C	58	141 148	/	27.3	29
PLA solvant – séchage à Tambiente	59	135	2.0	2.4	0
PLA – voie fondu	59	148	7.0	7.1	0

Tableau 15 : Données caractéristiques des échantillons de PLA élaborés en voie solvant calculés d'après les thermogrammes DSC

En résumé, des films de PLA amorphes peuvent être réalisés par voie solvant. Néanmoins, la présence de solvant après un séchage classique à température ambiante nous oblige à réaliser un traitement thermique additionnel. Pour éliminer un maximum de solvant, le traitement thermique est effectué au minimum à une température de 90°C, ce qui induit une cristallisation du PLA.

ii- Cristallinité du PLA

Comme il a été observé dans le paragraphe précédent, le séchage sous vide à 90°C du PLA, entraîne, en plus de l'élimination du solvant résiduel, sa cristallisation. La morphologie cristalline de cet échantillon a été observée par microscopie optique (Figure 33) et la taille des lamelles cristallines a été calculée grâce aux analyses SAXS (Figure 34).

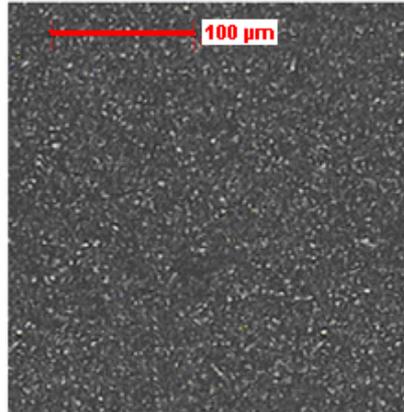


Figure 33 : Clichés réalisés par microscopie optique du film PLA recuit en étuve sous vide à 90°C (échelle = 100µm)

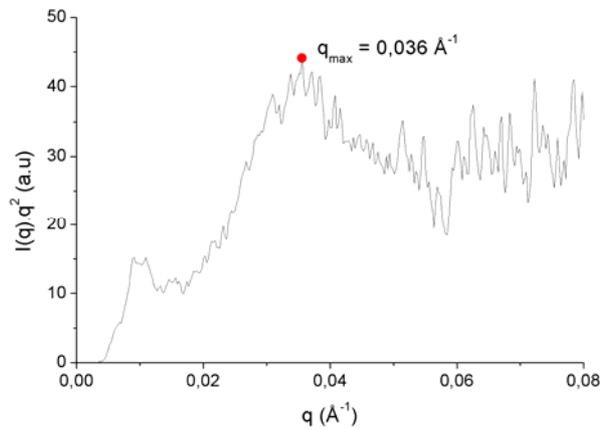


Figure 34 : Spectre de diffusion SAXS des échantillons PLA recuit en étuve sous vide à 90°C : calcul de q_{\max}

L'observation en microscopie optique montre que la taille des sphérolites est là encore très petite. Elle ne peut donc pas être mesurée de façon précise par cette technique d'analyse. L'analyse SAXS de l'échantillon traité thermiquement à 90°C, permet de calculer la taille des lamelles cristallines par la mesure de q_{\max} . Ainsi la valeur de L_c calculée à partir de cette analyse est de 5,2 nm, soit légèrement inférieure aux valeurs de L_c calculées pour les films de PLA élaborés en voie fondu et recuits à 110°C et 120°C (respectivement $L_c = 6,3$ et 7,1 nm).

Dans la partie suivante, les caractéristiques des films de PLA élaborés selon les deux modes de mise en œuvre ont été comparées pour des températures de recuit similaire.

C.2.1.3- Comparaison des deux voie de mise en oeuvre

Que ce soit par voie solvant ou fondu, le film PLA élaboré est initialement amorphe. Pour le rendre semi-cristallin, des traitements thermiques ont été réalisés.

Pour la voie fondu, le recuit des films se fera à 110°C sous presse pendant 20 minutes. Après cette étape le taux de cristallinité du PLA est de 35%.

Par voie solvant, après un séchage du film pendant 1 semaine à température ambiante, un traitement thermique à une température minimum de 90°C en étuve sous vide pendant 2 heures est réalisé pour s'affranchir de la présence de solvant résiduel. Dans ce cas là, le taux de cristallinité est équivalent à 29%.

Pour effectuer une comparaison entre les films PLA élaborés en voie solvant avec ceux élaborés en voie fondu, nous avons effectué des traitements thermiques additionnels à 110°C et 120°C sur les films élaborés en voie solvant. Les caractéristiques de chaque échantillon ont été comparées dans le Tableau 16.

Échantillons		T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (j/g)	Xi (%)	Lc (nm)
Voie solvant	PLA solvant – 90°C	58	141 148	27.1	29	5,2
	PLA solvant – 110°C	58	142 148	26.1	28	/
	PLA solvant – 120°C	59	142 148	30.6	32	/
Voie fondu	PLA – recuit 110°C	59	146	32.6	35	6.3
	PLA – recuit 120°C	58	149	33.0	35	7.1

Tableau 16 : Caractéristiques des films PLA élaborés par voie fondu ou solvant

D'après le Tableau 16, les températures de transition vitreuse sont similaires pour tous les échantillons. Dans le cas des échantillons élaborés par voie solvant, un double pic de fusion est observé. Un seul pic est visible pour les films PLA mis en œuvre par voie fondu. De plus, les taux de cristallinité des films PLA sont différents selon le type de mise en œuvre. Ces différences pourraient avoir un impact sur les propriétés barrière du PLA. Selon la loi de Maxwell, l'augmentation du taux de cristallinité de 30% à 35% va contribuer à diminuer la perméabilité relative du matériau de 0.61 à 0.55. Les coefficients de perméabilité à l'hélium, à

l'oxygène et au dioxyde de carbone, ont été mesurés et comparés pour les deux voies de mise en œuvre.

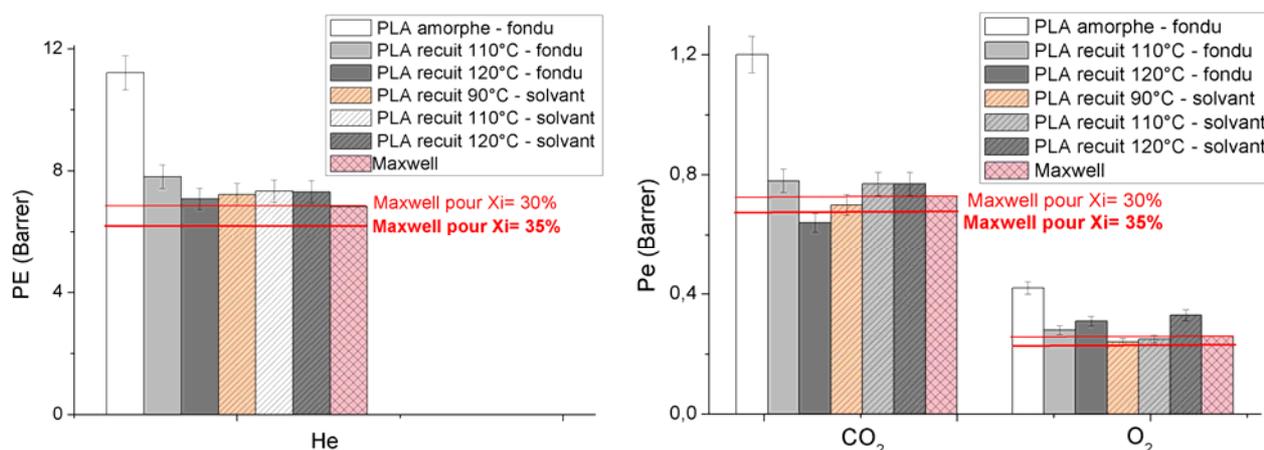


Figure 35 : Coefficients de perméabilité pour les gaz He, CO₂ et O₂ des films PLA en fonction du mode de mise en œuvre et du traitement thermique subi

D'après ces résultats et quel que soit le gaz, la cristallisation du PLA entraîne une diminution de la perméabilité. Les valeurs de perméabilité sont équivalentes que les films soient élaborés par voie solvant ou fondu, et ce malgré une variation de 5% du taux de cristallinité. Nous avons, toutefois, mis en évidence une légère différence de morphologie cristalline entre les films préparés par voie solvant et par voie fondu. Par ailleurs, le fait de préparer les films selon ces deux modes de mise en œuvre pourrait conduire à une perméabilité de la phase amorphe différente. Il n'a pas été possible de vérifier ce dernier point puisque nous n'avons pas pu obtenir, par voie solvant, des matériaux totalement amorphes et totalement exempts de solvant résiduel. On observe également que la perméabilité des gaz mesurée est, compte tenu des barres d'incertitudes, similaires aux valeurs prédites par la loi de Maxwell. Dans le cas des échantillons préparés par voie solvant, ne pouvant pas obtenir une référence amorphe, les calculs de Maxwell ont été faits en prenant pour valeur la perméabilité de l'échantillon amorphe élaboré par voie fondu, bien que ce ne soit pas la référence exacte.

Cette partie a permis de caractériser de façon détaillée nos systèmes de référence. Ceci était nécessaire car comme nous l'avons déjà évoqué, le PLA est un polymère avec une cristallisation atypique et il présente une certaine sensibilité à la dégradation en fonction de sa mise en œuvre.

La caractérisation détaillée de nos systèmes de référence va permettre, lors de l'étude des composites PLA/CCP, de discuter directement de l'influence des charges et de leur traitement de surface sur la cristallisation, la morphologie et les propriétés barrière des matériaux. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

C.2.2 - Nanocomposites PLA/CaCO₃ amorphes : voie fondu

Pour répondre aux interrogations évoquées précédemment, à savoir l'influence de l'ajout de carbonate de calcium précipité sur les propriétés finales du polymère polylactide, nous nous attacherons dans la partie ci-dessous à étudier les films nanocomposites PLA/CCP élaborés à 10% en masse de CCP.

Dans une optique d'amélioration des propriétés barrière, nous chercherons à obtenir un bon état de dispersion des charges dans la matrice, ainsi qu'une interface charge/polymère faiblement diffusive qui ne soit donc pas un chemin de diffusion facilitée pour le gaz.

Ainsi, l'influence des paramètres comme le mode de mise en œuvre et le type de traitement de surface des CCP sera évaluée.

Dans cette partie seront présentés les résultats obtenus pour les composites élaborés par voie fondu. Ces composites ont été élaborés avec les CCP suivants :

- CCP non traité (CCP-NT) qui servira de charge de référence
- CCP enrobé de stéarine : CCP-S qui est la charge la plus fréquemment utilisée industriellement et CCP-SPVP qui est la charge la plus hydrophobe (taux d'enrobage d'acide stéarique respectivement de 3% et 5% en masse)
- CCP enrobé de poly- ϵ -caprolactone (CCP-P, taux d'enrobage de 3% en masse de PCL) qui présente également un caractère hydrophobe plus marqué en regard des charges non modifiées. La poly- ϵ -caprolactone présente, de plus, une certaine compatibilité avec le PLA.

Les composites ont été mis en œuvre selon les conditions optimisées présentées dans la partie précédente : mélange en miniextrudeuse à 185°C, 50 tr/min, pendant 10 minutes, sous atmosphère inerte. Tous les échantillons sont pressés à 200°C après extrusion afin de les conditionner sous forme de films d'une épaisseur de 100 μ m. Avant la mise en œuvre, l'eau est éliminée grâce à un séchage préalable des composés (PLA et charges) à 90°C pendant 2 heures.

Les caractéristiques thermiques et les masses molaires ont été mesurées pour les composites après leur mise en œuvre (Figure 36 et Tableau 15). Les thermogrammes DSC ont été réalisés pour une montée en température de 20°C à 200°C à 10°C/min sous atmosphère inerte. L'allure des thermogrammes des composites est similaire à celle du PLA pur. On retrouve le phénomène de vieillissement physique au niveau de la T_g et la cristallisation froide du PLA est présente pour des températures comprises entre 90°C et 140°C.

D'après les données thermiques, on observe que la différence entre ΔH_c et ΔH_f est quasiment nulle pour tous les échantillons, ce qui prouve que ces composites sont initialement amorphes par cette voie de mise en œuvre. On observe néanmoins que les valeurs de ΔH exprimées en J/g de PLA sont plus élevées pour les composites à base de charges non traitées en comparaison des autres composites. Ce point sera abordé ultérieurement lors des études sur l'influence de CCP sur la cristallisation du PLA.

Les mesures des masses molaires moyennes en nombre par analyse SEC ont montré que, dans les conditions de mise en œuvre fixées, l'ajout des charges n'entraîne pas de modification de la masse molaire. Ainsi il n'y a pas (ou peu) de dégradation du PLA en présence de CCP, excepté pour le CCP non traité où on observe une légère diminution de \overline{Mn} . La dégradation plus prononcée du PLA avec le CCP-NT pourrait s'expliquer par le caractère plus hydrophile de cette charge donc par une présence d'eau physisorbée résiduelle sur la charge et ce malgré le pré-séchage que nous avons effectué. Ceci peut induire la dégradation du PLA par réactions d'hydrolyse.

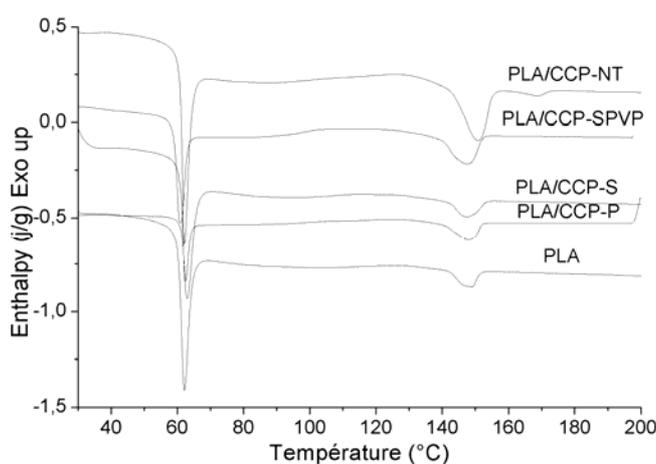


Figure 36 : Thermogrammes DSC du PLA et des composites PLA/CCP : montée en température à 10°C/min

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (j/g _{PLA})	T_f (°C)	ΔH_f (j/g _{PLA})	\overline{Mn} (g/mol)
PLA	58	129	7.0	148	7.1	$1.2 \cdot 10^5$
PLA/CCP-P	59	127	8.6	148	8.7	$1.2 \cdot 10^5$
PLA/CCP-S	59	126	6.9	148	7.6	$1.2 \cdot 10^5$
PLA/CCP-SPVP	57	126	3	148	2.8	$1.2 \cdot 10^5$
PLA/CCP-NT	58	126	12.8	150	11.7	$0.9 \cdot 10^5$

Tableau 17 : Caractéristiques thermiques et masses molaires en nombres (SEC) du PLA et des films composites PLA/CCP

C.2.2.1- Influence du traitement de surface des charges carbonate de calcium

i- État de dispersion des CCP

La dispersion des charges dans la matrice PLA amorphe a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 37) et est discutée en fonction de la nature des enrobants des charges.

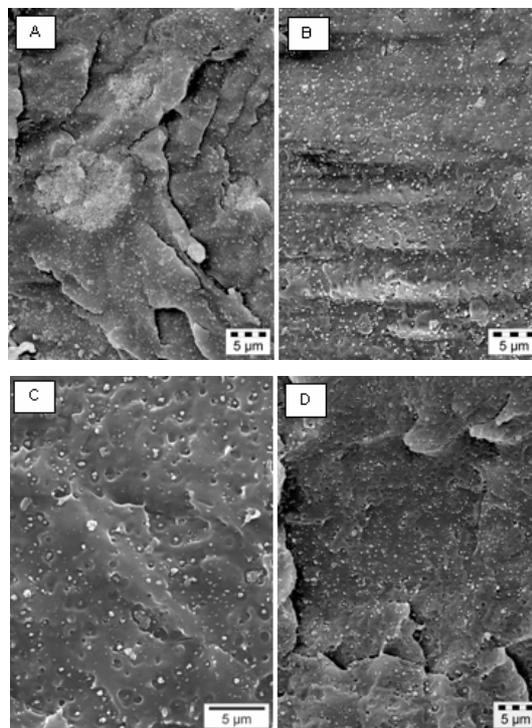


Figure 37 : Clichés MEB des nanocomposites PLA/CCP (10% en masse) élaborés en voie fondu: (a) PLA/CCP-NT, (b) PLA/CCP-S ; (c) PLA/CCP-SPVP ; (d) PLA/CCP-P

Sur le cliché MEB du composite contenant la charge non traitée (Figure 37 A), on observe la présence d'agrégats de plusieurs microns. De tels agrégats ne sont pas observés dans les composites contenant les charges enrobées. Ces dernières sont dispersées de façon homogène dans le PLA. Quel que soit le type de traitement de surface, celui-ci améliore de façon significative la dispersion des CCP dans le PLA. Ces observations sont en accord avec les observations rapportées dans la bibliographie [73]. En effet, l'ajout d'un composé organique en surface de la charge minérale contribue à la diminution de son hydrophilie d'une part ainsi que de son énergie de surface d'autre part améliorant ainsi, la qualité de dispersion des charges.

D'après l'observation et la comparaison de plusieurs clichés MEB des différents composites, les charges CCP semblent mieux dispersées lorsqu'elles sont enrobées poly- ϵ -caprolactone, ce qui pourrait traduire une meilleure affinité entre le PLA et ces charges.

ii- Stabilité thermique du PLA en présence des CCP

Le traitement de surface améliore la dispersion des CCP dans la matrice PLA. Nous allons à présent observer l'influence de l'incorporation de ces charges sur la stabilité thermique des matériaux.

La Figure 38 représente les thermogrammes ATG des composites PLA/CCP et du PLA non chargé ayant subi le même traitement thermomécanique que les composites.

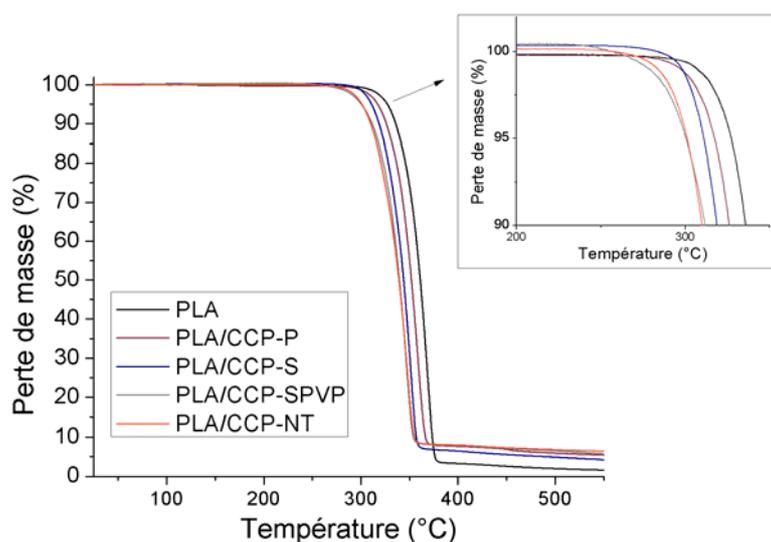


Figure 38 : Thermogrammes ATG du PLA et des composites PLA/CCP pour différents types de CCP : CCP-P, CCP-S, CCP-SPVP, CCP-NT

D'après les températures de dégradation (T_d), données dans le Tableau 18, l'ajout des CCP dans le PLA accélère la dégradation thermique du matériau. En effet, la température de début de dégradation du PLA initialement positionnée à 280°C diminue d'environ 5°C à 30°C en fonction du type de CCP incorporé. Ainsi, on observe que la diminution de température de début de dégradation est moins élevée pour un composite PLA/CCP-P en comparaison du composite PLA/CCP-NT.

Échantillon	T_d (°C)
PLA	276
PLA/CCP-P	273
PLA/CCP-S	269
PLA/CCP-SPVP	250
PLA/CCP-NT	247

Tableau 18 : Températures de début de dégradation (T_d) des composites PLA/CCP en fonction du type de traitement de surface du CCP

D'après l'étude bibliographique réalisée sur la stabilité thermique des polymères en présence de carbonate de calcium, nous avons vu que celle-ci dépendait essentiellement de la nature même du polymère. Dans le cas du PLA, les études bibliographiques montrent que la présence de CaCO_3 déstabilise ce polymère [18, 27]. Les résultats de notre étude sont en accord avec ceux présentés par *Kim et al* [18]. Ces auteurs ont, en effet, observé que l'enrobage du CaCO_3 limitait la dégradation du PLA et limitait la chute de T_d (diminution de T_d du PLA de 18°C en présence d'un CaCO_3 enrobé à 1% en masse d'acide stéarique, et diminution de 25°C en présence de CaCO_3 non traité).

Dans notre cas, et comme l'ont supposé *Kim et al*, la présence de l'enrobage autour du CaCO_3 peut limiter le contact entre le polymère et la surface de la charge, ce qui limiterait les réactions de dégradation du PLA catalysées par la basicité du CaCO_3 (C.1.1.2ii). L'évolution de la T_d des composites en fonction du type d'enrobage du CCP laisse supposer qu'en fonction de l'enrobant (sa nature, sa basicité et sa structure en surface de la charge), celui-ci va plus ou moins limiter les réactions de dégradation du PLA.

iii- Propriétés barrière

Les résultats précédents ont permis de mettre en évidence l'intérêt du traitement de surface du CCP sur l'état de dispersion des charges dans le PLA ainsi que sur la stabilité thermique du PLA.

A présent, les mesures de perméabilité aux gaz des composites vont nous renseigner sur l'impact de l'incorporation des CCP sur les propriétés barrière des matériaux.

Nous rappelons ici que les composites préparés par voie fondu sont amorphes après la mise en œuvre, et le restent s'ils ne subissent pas de traitements thermiques. Ainsi, les propriétés barrière sont mesurées pour des matériaux amorphes, et seule l'influence de l'incorporation des CCP sur la perméabilité aux gaz du PLA est étudiée. Les résultats sont présentés sur la Figure 39 où est également représentée la perméabilité théorique calculée avec la loi de Maxwell pour un composite contenant 10% en masse de charges (soit une fraction volumique de 4.8% : calcul réalisé d'après les densités du PLA et des CCP, respectivement 1.24 et 2.71).

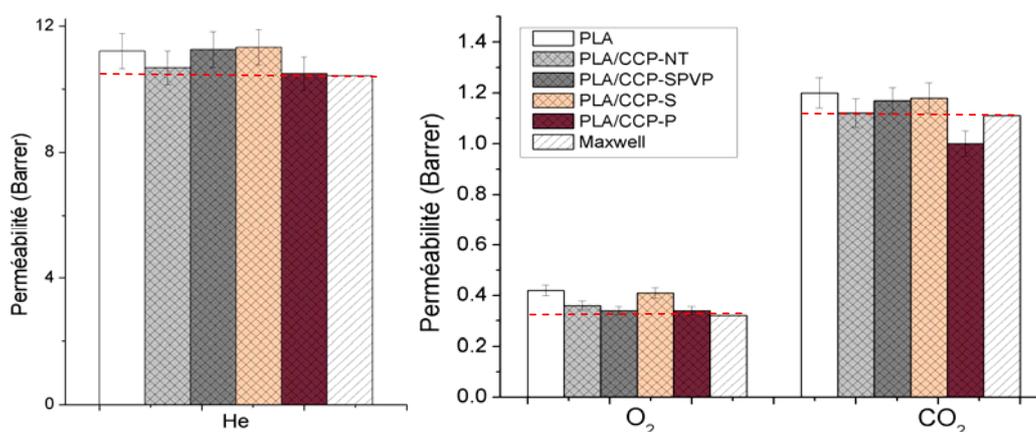


Figure 39 : Coefficients de perméabilité à He, O₂ et CO₂ des composites PLA/CCP en fonction du type de CCP : CCP-NT, CCP-SPVP, CCP-S et CCP-P. Comparaison avec la perméabilité du PLA seul et la perméabilité théorique calculée par le modèle de Maxwell pour un composite contenant 10% de CCP en masse

D'après ces mesures, et de façon globale, l'ajout de CCP n'entraîne pas de grande variation de perméabilité du PLA. Si nous analysons plus en détail les résultats obtenus pour chaque type de CCP, nous voyons que :

- Dans le cas du composite PLA/CCP-NT, quel que soit le gaz, les coefficients de perméabilité sont un peu plus faibles que ceux de la matrice et équivalents à ceux prédits par la loi de Maxwell. Le carbonate de calcium non traité malgré son énergie de surface élevée, qui favorise la formation d'agrégats, ne nuit donc pas aux propriétés barrière. Il semble ainsi que la diffusion du gaz est la même dans le PLA et à l'interface CCP/PLA. Cependant, il est à noter ici que du fait de la présence d'agrégats de charges de taille importante, la quantité d'interfaces développée est plus faible que dans les autres systèmes.

- En présence des CCP enrobés stéarine (CCP-S et CCP-SPVP), les valeurs de perméabilité mesurées sont toujours supérieures à celles calculés par la loi de Maxwell et très proches de celles du PLA non chargé et ce malgré une meilleure dispersion de ces charges dans la matrice PLA. Il semble donc qu'avec ce type de traitement de surface, l'interface CCP/PLA soit légèrement plus diffuse.

- Les valeurs de perméabilité mesurées pour le système PLA/CCP enrobé poly- ϵ -caprolactone (CCP-P) sont similaires à celles calculées par la loi de Maxwell pour les gaz He et O₂, et inférieures pour le CO₂. Ceci peut être lié à l'interface créée entre le PLA et le CCP enrobé poly- ϵ -caprolactone.

D'après les données de la littérature, la poly- ϵ -caprolactone a des valeurs de perméabilité supérieures à celles du PLA (PCL à 49000g/mol : $P_{e_{He}} = 3.1$ barrer, $P_{e_{CO_2}} = 13.9$ barrer [74]), ainsi la présence de PCL autour de la charge devrait, a priori, contribuer à rendre l'interface plus diffuse, ce qui n'est pas le cas. Or, la bibliographie existante sur les mélanges PLA/PCL montre qu'une partie de la poly- ϵ -caprolactone amorphe peut être partiellement miscible avec le PLA amorphe à des quantités de 2 à 4% en masse de PCL, ce qui confère une force d'interaction importante entre ces deux polymères [75]. Dans notre cas, une partie de la PCL en surface des charges peut être miscible avec le PLA, ce qui contribuerait à l'amélioration de l'interface CCP/PLA et expliquerait la bonne dispersion de ces charges dans ce polymère ainsi que des propriétés barrière au CO₂ améliorées. Par ailleurs, dans la littérature [74], les coefficients de perméabilité de la PCL sont donnés pour des films minces autosupportés d'une épaisseur nettement supérieure à l'épaisseur formée par la couche PCL autour des charges. Compte-tenu du fait que cette couche est ultra mince et en adsorption avec la charge (nous avons montré que l'enrobant ne peut être extrait de la charge dans le chapitre B.3.1.5), elle ne présente sans doute pas exactement les mêmes propriétés qu'une couche plus massive. Cette couche offre, de plus, la possibilité d'interactions avec la matrice PLA, il n'est donc pas surprenant d'observer des comportements singuliers pour les charges enrobées PCL. Une analyse fine de l'interface serait nécessaire pour confirmer ces hypothèses.

En conclusion, nous avons mis en évidence que le type de traitement de surface du CCP est un facteur important pour la dispersion des charges. En effet, l'utilisation de CCP enrobés stéarine ou poly- ϵ -caprolactone permet d'obtenir un meilleur état de dispersion des charges dans le PLA en comparaison des charges non traitées. De plus, nous avons vu que la présence de CCP diminue la stabilité du PLA. Cet effet peut être limité en présence de CCP enrobé et notamment des CCP enrobés poly- ϵ -caprolactone. Cet enrobage est également intéressant puisqu'il permet d'allier une dispersion de charges assez aboutie et une amélioration des propriétés barrière. La diminution de perméabilité observée dans le cas du composite PLA/CCP-P reste cependant toute relative car la quantité de CCP ajouté est seulement de 5% en volume. L'augmentation du taux de charges peut contribuer à diminuer cette perméabilité. Cette étude est l'objet du paragraphe suivant.

C.2.2.2 - Influence du taux de charges

Des nanocomposites PLA/CCP-P ont été élaborés par voie fondu avec différents taux de charges. Les taux de charges théoriques fixés sont de 5%, 10% et 15% en masse. Un composite avec un taux de charges massique supérieur à 15% n'a pu être caractérisé car le matériau devient trop fragile mécaniquement et ne peut pas être utilisé pour des mesures au perméamètre.

Après vérification par analyses ATG, les composites élaborés contiennent en réalité 6, 9 et 13% en masse de charges ce qui correspond aux taux de charges volumiques suivants: 3, 4.5 et 6%, respectivement.

Les observations de microscopie électronique à balayage (Figure 40) ont montré que la dispersion des charges est homogène et que l'augmentation de la quantité de CCP n'entraîne pas d'augmentation de la présence des agglomérats.

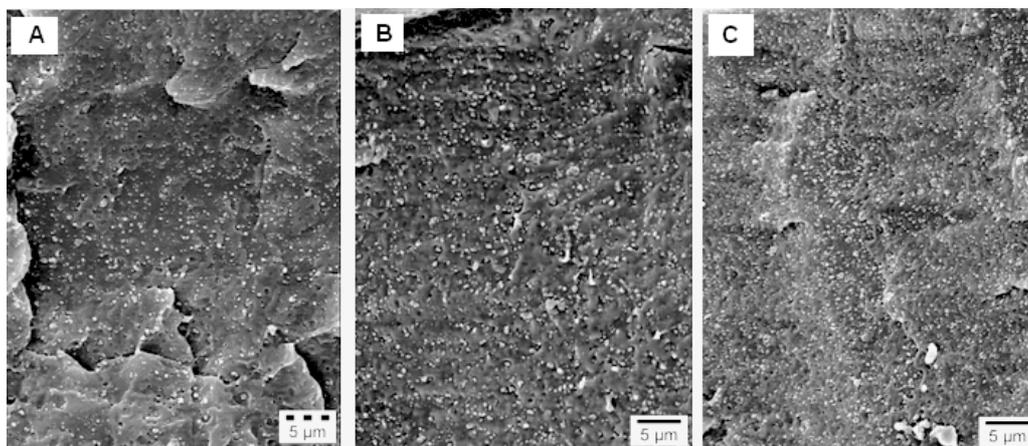


Figure 40 : Clichés MEB des nanocomposites PLA/CCP-P chargés à (A) 6% en masse, (B) 9% en masse et (C) 13% en masse

Les coefficients de perméabilité aux trois gaz (He, O₂ et CO₂) ont été mesurés pour ces composites et comparés à ceux calculés avec la loi de Maxwell (Figure 41).

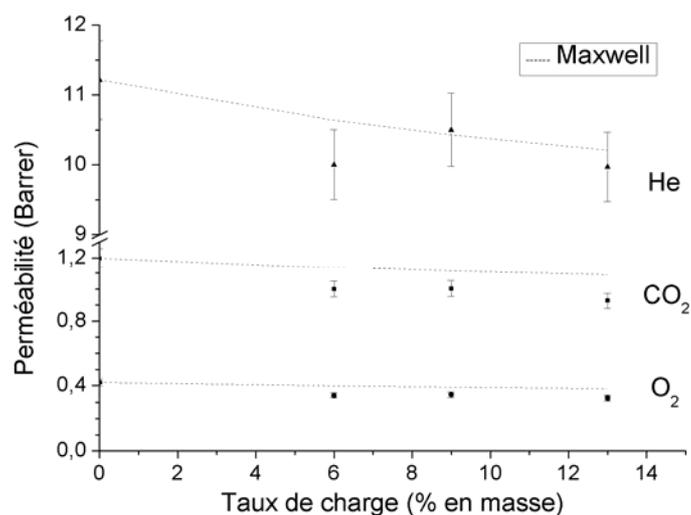


Figure 41 : Évolution de la perméabilité du composite PLA/CCP-P en fonction du taux de charges et du gaz. Comparaison avec les perméabilités calculées d'après l'équation de Maxwell (----).

Quel que soit le gaz, la perméabilité diminue lorsque le taux de charges augmente. Ce résultat est cohérent car l'ajout de charges supplémentaires accroît la tortuosité. Dans le cas de l'hélium et l'oxygène, l'évolution des perméabilités suit la loi de Maxwell. Pour le dioxyde de carbone, les valeurs de perméabilité mesurées sont légèrement inférieures à celles prédites par cette loi. Malgré cet écart, les diminutions de perméabilité restent encore modestes, il paraît alors intéressant d'essayer d'augmenter la quantité d'interfaces développée dans le système à

base de charges CCP-P, puisque ce facteur semble jouer un rôle significatif sur le transport. Dans cette optique, il nous faut essayer de parvenir à une dispersion encore plus aboutie des charges.

C.2.2.3- Influence du mode de mise en œuvre

L'effet du mode de mise en œuvre sur l'état de dispersion des charges a donc été étudié pour les composites PLA chargé carbonate de calcium enrobés poly- ϵ -caprolactone (CCP-P).

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, l'élaboration des composites en miniextrudeuse permet d'obtenir une dispersion des CCP dans le PLA relativement homogène avec la présence de quelques agrégats. Nous avons tenté d'améliorer cet état de dispersion par un procédé dit « masterbatch ». Ainsi, nous avons réalisé un mélange fortement chargé en CCP-P (50% en masse). L'augmentation de la viscosité grâce au fort taux de charges peut améliorer le pouvoir cisailant et par conséquent faciliter la dispersion des CCP dans le PLA. Ce composite « masterbatch » est ensuite broyé puis de nouveau mélangé avec du PLA pur pour former un composite chargé à 10% en masse. L'état de dispersion des CCP dans le PLA pour les composites élaborés par « masterbatch » a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure 42).

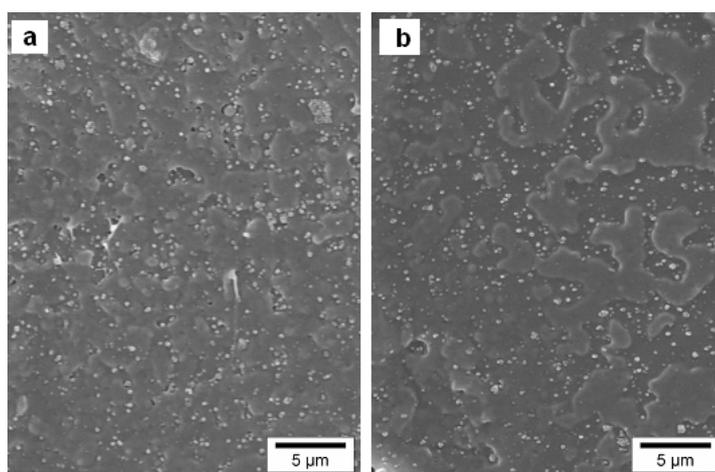


Figure 42 : Clichés MEB des nanocomposites PLA/CCP-P mis en œuvre (a) par voie fondu de façon classique; (b) par « masterbatch »

La taille moyenne des particules dispersées dans le PLA a été calculée grâce à un logiciel de traitement d'image (ImageJ). Dans le cas des composites élaborés de façon classique, la taille moyenne des particules est de 200 nm. La taille moyenne des particules dispersées par la voie « masterbatch » est, quant à elle, de 190 nm. Il y a donc peu de différences de l'état de dispersion des charges. Ainsi, l'utilisation du procédé « masterbatch » ne contribue pas à l'amélioration importante de l'état de dispersion des CCP. On remarque cependant que la dispersion est sensiblement plus homogène pour le composite élaboré par le procédé « masterbatch », avec une fréquence moins importante des agrégats de grande taille.

C.2.2.4 - Conclusion

L'étude des composites amorphes a montré l'influence de l'incorporation de nanoparticules sphériques de type CCP dans le PLA. L'influence du traitement de surface a été mise en évidence sur l'amélioration de l'état de dispersion des charges et également sur la stabilité thermique des composites PLA/CCP. Les mesures de perméabilité aux gaz des composites, ont également montré l'importance d'obtenir une interface forte entre le PLA et les charges. Selon nos observations, l'ensemble de ces conditions ont été mieux remplies avec le CCP enrobé poly- ϵ -caprolactone, qui semble développer une affinité plus forte avec le PLA et qui conduit à une dispersion homogène d'entités imperméables de taille moyenne de l'ordre de 200nm. Il est toutefois difficile d'améliorer la qualité de dispersion des charges en jouant sur les effets de cisaillement induits par un procédé masterbatch.

C.2.3 - Nanocomposites PLA/CCP semi-cristallins : voie fondu

Comme nous l'avons déjà vu, les phases cristallines des polymères sont considérées comme imperméables aux gaz et peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés barrière des matériaux. Nous avons vérifié cet effet dans le paragraphe consacré à l'étude du PLA (C.2.1.iv, p174). De plus, d'après l'étude bibliographique réalisée, l'ajout de charges minérales semble susceptible de modifier les caractéristiques cristallines du polymère référence. Le paragraphe suivant s'attache donc à la description de l'influence de l'ajout de

carbonate de calcium sur la morphologie cristalline du PLA, ainsi qu'à l'analyse de ses conséquences sur les propriétés barrière.

L'étude consacrée à l'évolution de la morphologie cristalline du PLA en présence de carbonate de calcium a été réalisée sur les composites élaborés par voie fondu.

C.2.3.1 - Influence de l'ajout des CCP

L'ajout de charges peut faire évoluer la morphologie cristalline du PLA de plusieurs manières. Ces charges peuvent agir comme agent nucléant en favorisant la cristallisation du polymère. Elles peuvent également contribuer à modifier le taux de cristallinité du polymère ou encore la morphologie cristalline de celui-ci (type de phase cristalline, tailles des lamelles cristallines). L'objet de cette partie est donc de connaître l'influence de la présence de CCP sur ces paramètres et les conséquences sur les propriétés barrière.

i - Cristallisation en condition non isotherme

Les analyses DSC réalisées sur les composites selon le protocole suivant : montée en température à 10°C/min de 20°C à 200°C sous atmosphère inerte, permettent de déterminer les caractéristiques thermiques ainsi que le taux de cristallinité initial des échantillons.

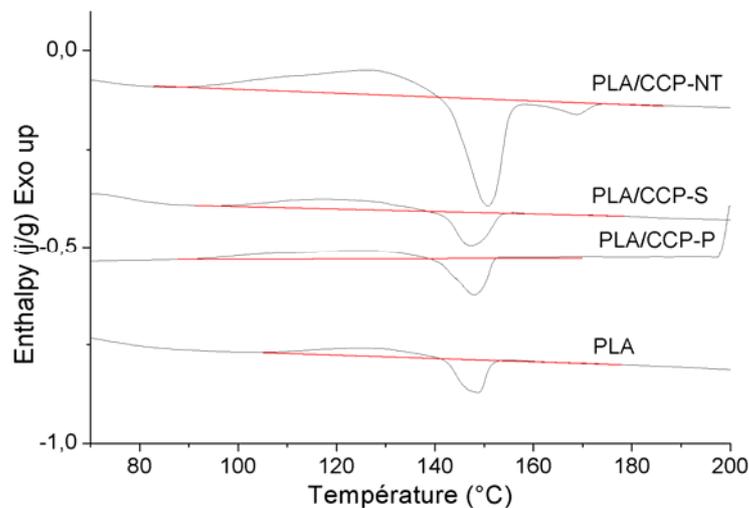


Figure 43 : Thermogrammes DSC du PLA et des composites PLA/CCP (zoom entre 70°C et 200°C)

L'allure du thermogramme DSC du PLA évolue peu avec l'ajout des CCP. Les températures de transition vitreuse et de fusion varient également peu (Figure 43). Le phénomène de cristallisation froide semble cependant légèrement amplifié en présence des CCP, surtout dans le cas des CCP-NT. Ceci est confirmé par les valeurs d'enthalpie données dans le Tableau 17 (p187).

Ainsi, aux vues des données thermiques des composites, on observe une augmentation de l'enthalpie de cristallisation lors de l'ajout de CCP. La présence de CCP semble favoriser la cristallisation froide du PLA. Les charges pourraient donc avoir un rôle d'agent nucléant du PLA. Pour le vérifier, une étude plus approfondie de la cristallisation en condition anisotherme du PLA et des composites a été réalisée.

Des analyses DSC ont été effectuées en appliquant les étapes suivantes : une première montée rapide en température à 20°C/min jusqu'à 205°C, suivie d'une isotherme à cette température pendant 5 minutes, réalisée afin d'éliminer l'histoire thermique du matériau. L'échantillon est ensuite refroidi rapidement (20°C/min) jusqu'à 20°C pour obtenir un matériau amorphe. Puis des montées en température de 20°C à 200°C sont effectuées pour des vitesses différentes (1, 3, 5, 10°C/min). Les thermogrammes DSC de ces montées en température ont été enregistrés (Figure 44, exemple du PLA pur). Ces thermogrammes présentent la même allure quelle que soit la composition de l'échantillon.

A partir de ces thermogrammes, on peut suivre l'évolution de la température de cristallisation froide (T_c) et du phénomène de cristallisation (ΔH_c) du matériau. Comme nous l'avons vu dans la bibliographie (C.1.2.1i, p151), pour des vitesses de montées en température faibles, on distingue deux pics de fusion quels que soient les échantillons. Un seul pic est visible, lorsque la vitesse de montée en température augmente (10°C/min).

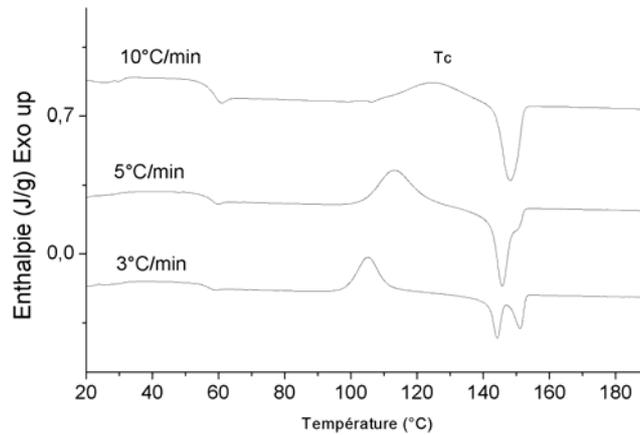


Figure 44 : Exemple de thermogrammes enregistrés pour différentes vitesses de montée en température pour le PLA pur

Les évolutions de la température de cristallisation ainsi que du taux de cristallinité des composites obtenu après cristallisation froide en fonction des vitesses de montée en température sont illustrées dans les deux graphes suivants (Figure 45).

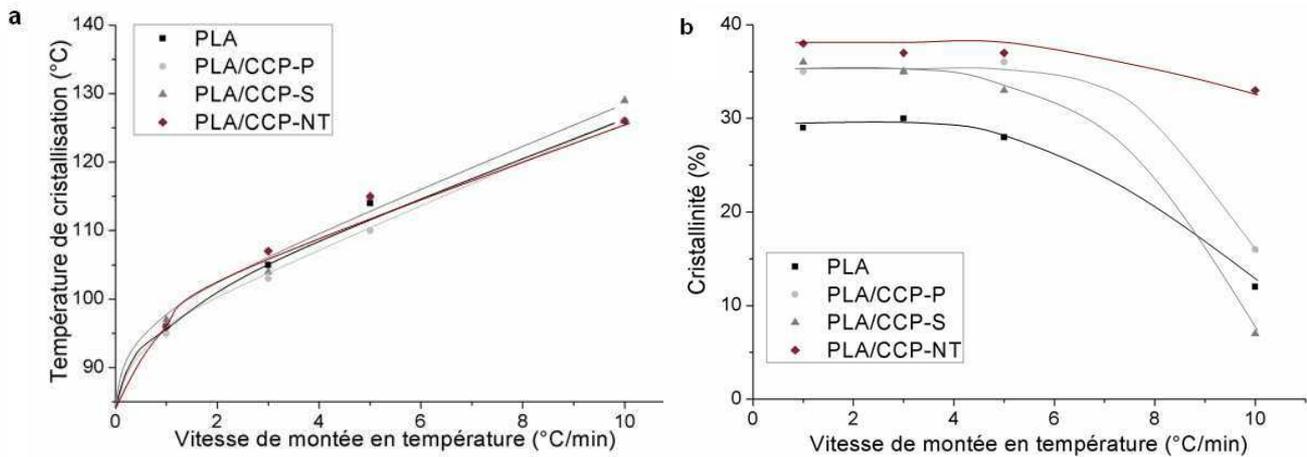


Figure 45 : Évolution de (a) la température de cristallisation froide et de (b) la cristallinité du PLA et des composites PLA/CCP pour différentes vitesses de montée en température

L'analyse de ces graphes montre que lorsque la vitesse de montée en température augmente, la température de cristallisation se décale vers les hautes températures et ce pour tous les échantillons. Ce phénomène est classique et a déjà été discuté dans la partie bibliographique. De plus, on observe que l'ajout de CCP n'entraîne qu'une très légère diminution de la température de cristallisation. Une autre étude réalisée au laboratoire (*E.Picard* [51]) et dans

les mêmes conditions, a montré que l'ajout de MMT modifié (4 ou 8% en masse) dans le PLA contribuait à diminuer de façon significative la température de cristallisation du PLA (environ 5°C), prouvant ainsi le rôle d'agent nucléant de ces charges. Dans notre cas, les CCP ne semblent pas jouer un tel rôle.

Dans l'étude réalisée sur les composites PLA/MMT, il a été également observé la même évolution de la cristallinité en fonction de la vitesse de montée en température que dans nos composites PLA/CCP. De manière générale, pour des vitesses faibles, le taux de cristallinité est constant. Puis lorsque la vitesse augmente, le taux de cristallinité diminue. L'effet des CCP est clairement visible, sur la Figure 45b. En effet, les CCP contribuent à l'augmentation du taux de cristallinité pour toute la gamme de vitesse de montée en température. Cela signifie que les CCP favorisent la cristallisation du PLA à partir de l'état vitreux même à des vitesses de montée en température élevées. Cet effet est particulièrement marqué en présence de CCP non traité.

ii - Cristallisation en condition isotherme

Nous nous sommes également attachés à observer l'influence de l'ajout des CCP sur la cristallinité du PLA lorsque celui-ci est recuit en conditions isothermes après l'étape de mise en oeuvre. Tous les échantillons ont été recuits à 110°C pendant 20 minutes selon les conditions optimales que nous avons définies précédemment (C.2.1.1iv, p174).

Les caractéristiques du PLA et des composites ont été mesurées par analyses DSC après le recuit. Elles sont données ci-dessous (Figure 46, Tableau 19) :

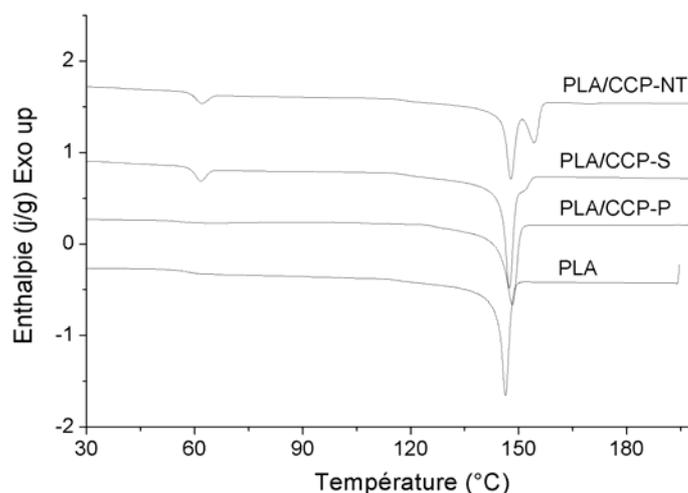


Figure 46 : Thermogrammes DSC du PLA et des composites PLA/CCP après recuit : montée en température 10°C/min

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (j/g _{PLA})	T_f (°C)	ΔH_f (j/g _{PLA})	X_i (%)
PLA	59	/	/	146	32.6	35
PLA/CCP-P	59	/	/	148	34	37
PLA/CCP-S	59	/	/	147-153	38	41
PLA/CCP-NT	59	/	/	147-154	37	39

Tableau 19 : Caractéristiques thermiques du PLA et des films composites PLA/CCP après recuit

Après recuit, l'allure des thermogrammes DSC change. Le pic de cristallisation froide disparaît, indiquant que la cristallisation du PLA est complète. L'allure du pic de fusion est différente selon les échantillons. Dans le cas du PLA pur et du composite PLA/CCP-P, un seul pic de fusion est observé. La position de ce pic pour le composite est légèrement supérieure à celle du pic de fusion observé pour le PLA, ce qui signifierait que les lamelles cristallines formées sont plus épaisses et plus parfaites dans le cas du composite. De plus, pour le composite PLA/CCP-S un épaulement apparaît à plus haute température. Cet épaulement augmente en amplitude pour PLA/CCP-NT. Comme nous l'avons déjà décrit dans la bibliographie, ce double pic de fusion apparaît lorsque les cristaux formés au cours de la montée en température ont le temps de fondre pour se réorganiser en cristaux plus parfaits ayant une température de fusion plus élevée. Ce comportement tendrait à montrer que l'on forme des entités cristallines plus parfaites et en nombre croissant en présence de ces CCP. Par ailleurs le taux de cristallinité du PLA n'évolue que légèrement avec l'ajout de ces charges, compte tenu de l'incertitude de 5% sur les mesures DSC.

iii - Propriétés barrières des films composites semi-cristallins

La perméabilité des composites a été déterminée après cristallisation de la matrice polymère (Figure 47).

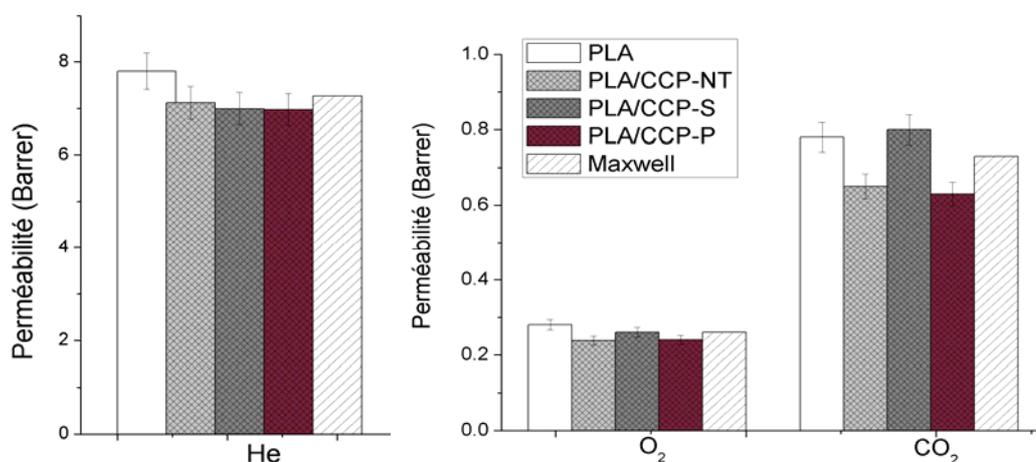


Figure 47 : Coefficient de perméabilité (He, O₂ et CO₂) du PLA et des composite PLA/CCP semi cristallins.

De manière générale, la présence de CCP dans le PLA semi-cristallin entraîne une diminution de perméabilité légèrement plus élevée que celle calculée par la loi de Maxwell. Pour ces composites, l'évolution légère du taux de cristallinité du PLA avec l'ajout des CCP peut également contribuer à la diminution de la perméabilité. Les différences de comportement initialement observées sur les composites amorphes en fonction du traitement de surface des charges sont moins visibles ici, probablement du fait du rôle de l'augmentation du taux de cristallinité de la matrice polymère. Il est à noter à ce propos que les taux de cristallinité des composites PLA/CCP-NT et PLA/CCP-S sont plus élevés que celui du composite PLA/CCP-P. Par ailleurs, le mauvais résultat obtenu pour le composite PLA/CCP-S, en particulier pour le gaz CO₂ s'explique par la fragilité du matériau qui conduit à une évolution irréversible de ses propriétés au cours des mesures de perméabilité consécutives. En effet, une nouvelle mesure de la perméabilité à l'hélium, réalisée après la mesure de CO₂, montre que cette perméabilité a augmenté, prouvant que la membrane s'est dégradée mécaniquement pendant la mesure. Les mesures de CO₂ ne sont donc pas fiables pour ce matériau.

Les composites semi-cristallins ont une perméabilité largement inférieure à celle des composites amorphes. En effet, comme nous l'avons déjà précisé auparavant, la présence d'entités cristallines considérées comme des zones imperméables contribue à l'amélioration des propriétés barrière aux gaz du polymère. Le graphe ci-dessous (Figure 48) montre de façon schématique la contribution de l'ajout de CCP et celle de la cristallinité du PLA sur la perméabilité à l'oxygène des composites. Du fait du taux de cristallinité important de la

matrice polymère, la contribution de ce paramètre est majoritaire par rapport à celle des charges puisque ces dernières ne représentent que 5% en volume de phase imperméable.

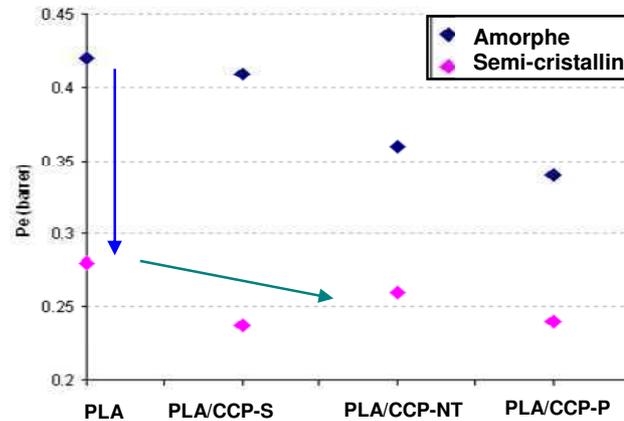


Figure 48 : Comparaison des perméabilités à l'oxygène du PLA et de ces composites amorphes ou semi-cristallins.

La combinaison des deux effets permet tout de même, dans le meilleur des cas de diminuer la perméabilité d'environ 50% par rapport à un PLA non chargé amorphe.

C.2.3.2- Conclusion

L'étude des systèmes composites semi-cristallins a permis de mettre en évidence le rôle nucléant des CCP dans le PLA qui toutefois d'après les études bibliographiques, semble plus limité que celui des montmorillonites. La présence de ces charges augmente, cependant, légèrement la cristallinité du PLA dans le cas d'une cristallisation du polymère en conditions anisothermes et en conditions isothermes. L'étude des propriétés barrière a montré l'intérêt des effets combinés de l'incorporation des CCP et de la cristallisation sur la perméabilité du PLA. Par ailleurs, l'influence du traitement de surface des charges semble moins facile à mettre en évidence pour les composites à matrice PLA semi-cristalline que pour les composites à matrice amorphe probablement du fait du rôle additionnel des charges sur la cristallinité de la matrice polymère. En effet, les coefficients de perméabilité des composites semi-cristallins sont assez similaires quelle que soit la charge.

C.2.4- Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant

L'ensemble des études conduites sur les composites a mis en évidence l'influence du traitement de surface des CCP sur l'état de dispersion de ces charges dans le PLA ainsi que sur les propriétés barrière de ce polymère, particulièrement lorsqu'il est amorphe. Une autre voie d'amélioration de la dispersion des CCP et des propriétés finales du PLA peut être envisagée. Il s'agit d'utiliser un agent compatibilisant.

L'ajout de CCP enrobé poly- ϵ -caprolactone a conduit aux résultats les plus intéressants. Cependant l'effet induit sur les propriétés barrière des composites reste assez limité. Cette étude a donc eu pour objectif d'améliorer la dispersion des charges CCP-P dans le PLA et de tenter de renforcer l'interface PLA/CCP par l'ajout d'un compatibilisant poly- ϵ -caprolactone. Ces travaux ont été réalisés pour des composites élaborés par voie fondu, en miniextrudeuse.

Les différentes études recensées dans la littérature sur les mélanges polylactide/ poly- ϵ -caprolactone montrent que ces deux polymères sont partiellement miscibles [76-79]. Par exemple, *Yeh et al* [75] l'ont montré à travers l'étude de la température de transition vitreuse (T_g) de mélange PLA/PCL (masse molaire non précisée). En effet, lorsque deux polymères sont miscibles, la T_g de leurs mélanges sera située à une température intermédiaire entre les T_g des deux composés purs. Pour des mélanges non miscibles, deux T_g distinctes devraient être visibles. Dans cette étude, les auteurs ont montré une diminution de la T_g du PLA avec l'ajout de PCL. Cette température est de plus en plus faible à mesure que la quantité de PCL augmente dans le mélange. Selon les auteurs, ceci montre qu'une quantité de PCL amorphe est miscible dans le PLA amorphe. En utilisant l'équation de Fox, ils ont pu déterminer que, selon la composition des mélanges, environ 2 à 4% en masse de PCL amorphe était miscible avec la phase continue PLA (Tableau 20).

T_g position and compositions of PLA-rich phase and PCL-rich phase for the PLA/PCL blends

Sample	PLA-rich phase		PCL-rich phase	
	T _g (°C)	Fraction of PCL	T _g (°C)	Fraction of PLA
PLA	64.3	0	–	
PLA ₉₀ PCL ₁₀	61.6	0.0172	–40.5	0.0417
PLA ₈₅ PCL ₁₅	58.5	0.0372	–39.3	0.0575
PLA ₈₀ PCL ₂₀	58.0	0.0405	–38.9	0.0627
PLA ₇₀ PCL ₃₀	57.6	0.0431	–37.2	0.0848
PLA ₆₀ PCL ₄₀	57.9	0.0411	–38.5	0.0680
PLA ₅₀ PCL ₅₀	58.1	0.0398	–40.2	0.0456
PCL	–		–43.6	0

$$\text{Fox equation} \quad \frac{1}{T_{gb}} = \frac{W_{PCL}}{T_{g,PCL}} + \frac{(1 - W_{PCL})}{T_{g,PLA}}$$

Tableau 20 : Évolution de la fraction de PCL amorphe miscible dans le PLA en fonction des proportions massique du mélange PLA/PCL. Calcul selon l'équation de Fox

L'ajout de PCL transforme le PLA dur et cassant en un matériau rigide et ductile et il peut également jouer le rôle d'agent nucléant et favoriser la cristallisation du PLA [76]. En effet, *Dell'Erba et al* [76] ont observé l'évolution de la température de cristallisation du PLA lors de la cristallisation de mélanges PLA/PCL en conditions anisothermes (DSC de -100°C à 200°C). Avec l'ajout de 10 à 30% en masse de PCL de masse molaire de 74kmol.g⁻¹ contre 63k mol.g⁻¹ pour celle du PLA, la température de cristallisation du PLA diminue de 115°C à 100°C.

C.2.4.1 - Systèmes PLA/PCL

En se basant sur ces études, l'ajout de PCL comme agent compatibilisant du PLA avec les CCP enrobés poly-ε-caprolactone a été envisagé. Deux poly-ε-caprolactone de masses molaires différentes ont été utilisées. L'une est une PCL commercialisée par Aldrich de masse molaire d'environ 10000g/mol, l'autre est une PCL fournie par Solvay de masse molaire d'environ 3000g/mol. Dans ce dernier cas, il s'agit de la même PCL que celle ayant servi à l'enrobage du CCP.

Une étude préalable est réalisée sur le mélange des deux polymères. Le mélange de polymères a été réalisé en voie fondu selon le même mode opératoire que celui utilisé pour les composites PLA/CCP (miniextrudeuse. 180°C, 10 min, 50tr/min, sous atmosphère inerte). Les mélanges élaborés contiennent 10% en masse de PCL.

La morphologie des films PLA/PCL a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 49).

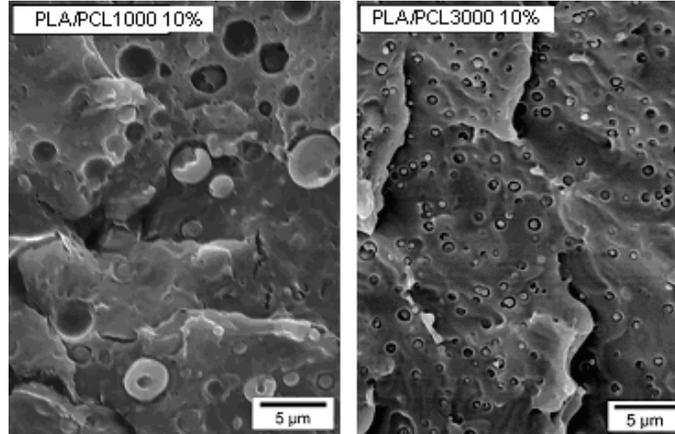


Figure 49 : Clichés MEB des mélanges PLA/PCL (90/10) pour deux PCL de masses molaires différentes

La PCL n'étant que partiellement miscible avec le PLA, elle se retrouve dispersée sous forme nodulaire dans la matrice de PLA. La poly- ϵ -caprolactone de plus haute masse molaire forme des nodules d'une taille de plusieurs microns. En diminuant la masse molaire de la poly- ϵ -caprolactone, la taille des nodules de PCL diminue et devient inférieure au micron. Ces morphologies sont en accord avec celles déjà observées dans la littérature [76].

Les thermogrammes DSC sont représentés sur la Figure 50.

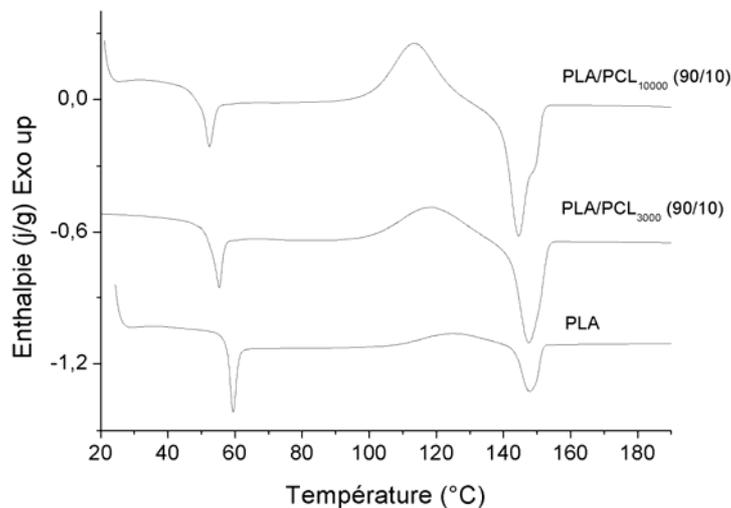


Figure 50 : Thermogrammes DSC du PLA et des mélanges PLA/PCL (montée en température 10°C/min)

La transition observée aux environs de 60°C a été attribuée à la T_g et à un phénomène de vieillissement physique du PLA et non à un pic de fusion de la PCL, la fusion de celle-ci intervenant aux environs de 60°C. En effet, les analyses DRX des mélanges PLA/PCL n'ont montré la présence d'aucun pic de cristallisation ce qui confirme que les échantillons sont amorphes après la mise en œuvre (Figure 51).

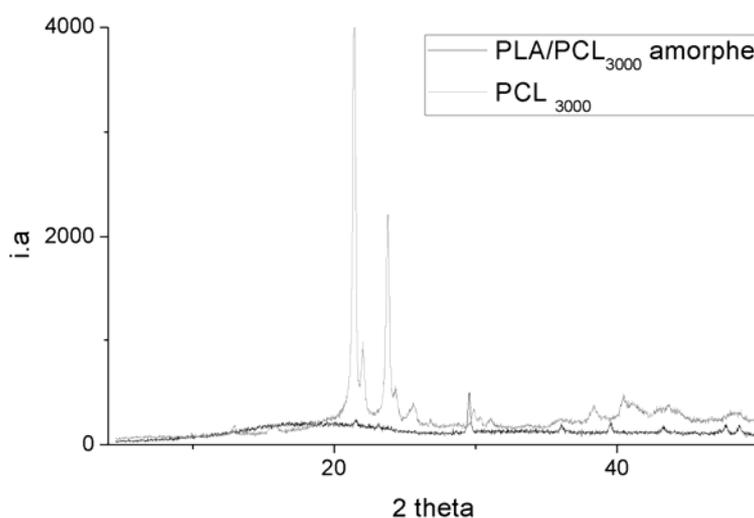


Figure 51 : Diffractogrammes des rayons X d'un échantillon de PLA/PCL₃₀₀₀, comparaison avec la PCL₃₀₀₀ pure

De plus, sur ces thermogrammes, on observe que la température de transition vitreuse du PLA diminue avec l'ajout de PCL. Comme cela a été explicité précédemment, ceci montre que le PLA et la PCL sont en partie miscibles. Nous avons calculé par la loi de Fox la fraction massique de PCL dissout dans le PLA. Elle est pour le système PLA/PCL₃₀₀₀ et PLA/PCL₁₀₀₀₀ respectivement de 3.3% et 4.5%. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles données dans la littérature.

On observe également que les températures de cristallisation froides sont décalées vers les basses températures avec l'ajout de PCL. Ceci nous renseigne sur le rôle d'agent nucléant de la PCL. Les pics de fusion des mélanges PLA/PCL ont également des allures différentes en comparaison du PLA. Ceci peut signifier que l'ajout de PCL aura un impact sur la morphologie cristalline de la matrice.

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (j/g _{PLA})	T_f (°C)	ΔH_f (j/g _{PLA})	X_i (%)
PLA	58	129	6.3	148	7.0	0
PLA/PCL ₃₀₀₀ (90/10)	52	119	19.0	147	20.9	0
PLA/PCL ₁₀₀₀₀ (90/10)	50	113	24.2	144	27.1	3
PCL ₃₀₀₀ *	-60	/	/	58	108.5	87
PCL ₁₀₀₀₀ *	-59	/	/	63	85.9	63

* thermogramme des PCL présenté dans le chapitre B : matériaux et méthodes et ΔH_∞ PCL= 135J/g

Tableau 21 : Caractéristique thermiques et cristallines des mélanges PLA/PCL (90/10 en masse) en fonction de la masse molaire de la PCL et caractéristiques des 2 compatibilisants PCL utilisés.

Les coefficients de perméabilité de ces mélanges ont été mesurés et les résultats sont représentés sur la Figure 52. Nous n'avons pas pu déterminer la perméabilité des PCL purs utilisées car celles-ci n'ont pas pu être mises en œuvre sous forme de films. Aucune modélisation n'a donc pu être entreprise à partir des valeurs des coefficients de perméabilité de nos références réelles. De ce fait, sur la Figure 52, la perméabilité théorique donnée a été calculée par la loi de Maxwell générale à partir de données de perméabilité trouvées dans la littérature pour une PCL à 49000g/mol : $Pe_{He} = 3.1$ barrer, $Pe_{CO_2} = 13.9$ barrer [74]. Il est par ailleurs à signaler que ce calcul ne prend pas en compte le fait qu'une partie de la PCL est miscible avec le PLA et que la PCL dans les mélanges semble amorphe. Ces valeurs théoriques sont donc à considérer comme purement indicatives.

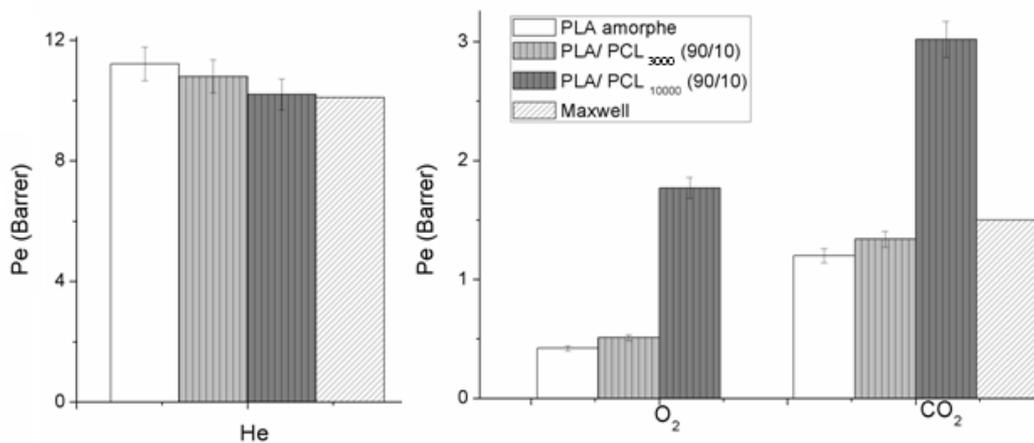


Figure 52 : Coefficients de perméabilité à He, O₂ et CO₂ des mélanges PLA/PCL en fonction de la masse molaire de la PCL (2000 ou 10000g/mol)

Quelle que soit la poly-ε-caprolactone utilisée, l'ajout de celle-ci influence peu la perméabilité à l'hélium du PLA. La présence de PCL de faible masse dans le PLA, entraîne une légère

augmentation de la perméabilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone. Les valeurs de perméabilité au CO₂ du mélange PLA/PCL₃₀₀₀ correspondent aux valeurs théoriques calculées selon Maxwell. En revanche l'ajout de PCL de plus haute masse molaire entraîne une augmentation importante de la perméabilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone. Ce résultat, bien que surprenant, semble être reproductible puisqu'il se vérifie sur plusieurs échantillons. Nous avons également vérifié qu'après les manipulations à O₂ et CO₂, on retrouvait une valeur de perméabilité à l'hélium identique à celle donnée dans la Figure 52. Cette valeur est légèrement plus faible que celle mesurée sur le PLA. Ce comportement particulier indique que pour ce mélange, il se crée dans le matériau, par rapport au PLA seul, des volumes libres qui facilitent la diffusion du gaz. Cependant la formation de ces volumes libres n'a aucune incidence sur le transport d'hélium qui est une petite molécule gazeuse. Ce type de comportement différencié selon les gaz a déjà été mis en évidence sur d'autres matériaux, notamment des composites PVA/Ag [80].

En conclusion, l'ajout de 10% en masse de PCL₃₀₀₀ dans le PLA n'entraîne pas de changement important des propriétés barrière de ce polymère. L'utilisation de cette PCL peut donc être intéressante si elle contribue à améliorer l'état de dispersion des charges. La suite de l'étude a donc été focalisée sur l'étude du système PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P.

C.2.4.2 - Systèmes PLA/PCL/CCP-P

Un composite PLA/CCP-P/PCL₃₀₀₀ (80/10/10% en masse) a été élaboré en miniextrudeuse. L'observation des clichés de microscopie électronique à balayage et à transmission (Figure 53), a permis de discuter de l'état de dispersion des CCP dans le PLA.

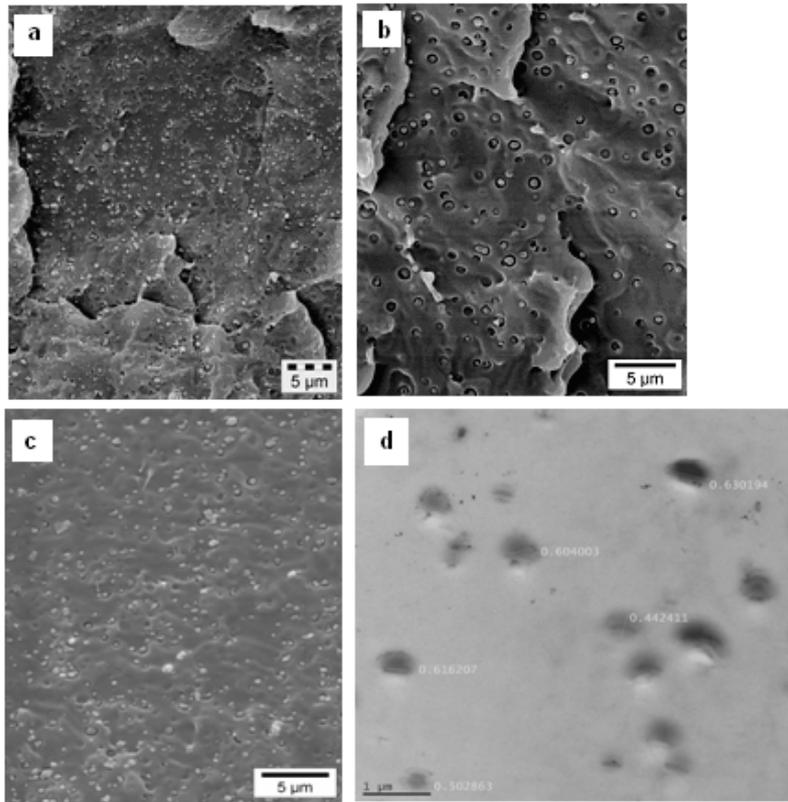


Figure 53 : Clichés MEB des composites (a) PLA/CCP-P, (b) PLA/PCL₃₀₀₀, (c) PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P et (d) cliché MET du PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P

La comparaison des différents clichés MEB montre que l'ajout de PCL n'entraîne pas une amélioration de la dispersion des CCP dans le PLA. Aux vues de ces clichés, un état de dispersion quasiment identique à celui du composite PLA/CCP-P est obtenu. Cependant, le cliché MET permet d'observer plus précisément la morphologie du système PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P. La zone gris clair correspond à la matrice PLA, dans laquelle sont présents des nodules de PCL (zone gris foncé). A l'intérieur de ces zones foncées sont observés des points noirs correspondant aux charges CCP. Ainsi d'après ces observations, il semblerait que les charges CCP soient contenues dans les nodules de PCL.

Nous avons étudié l'influence de la combinaison de PCL₃₀₀₀ et de CCP-P sur les propriétés barrière aux gaz du PLA.

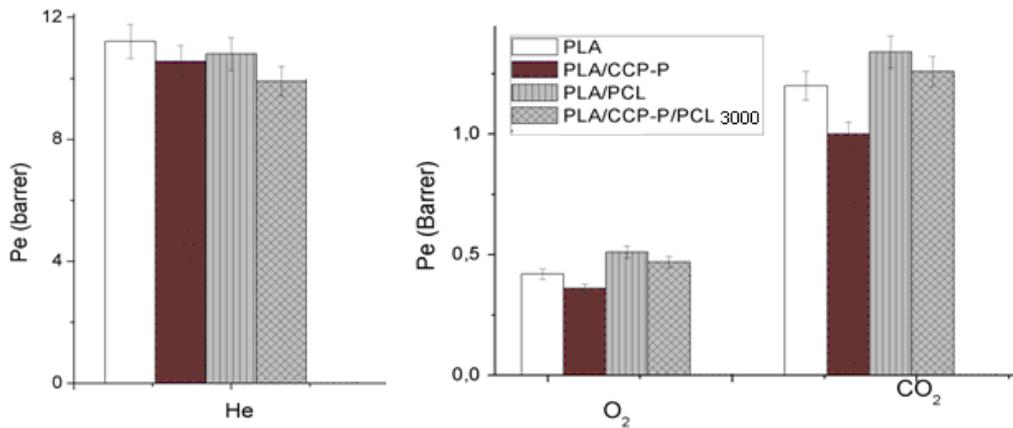


Figure 54 : Coefficients de perméabilité à He, O₂ et CO₂ du composite PLA/CCP-P/PCL₃₀₀₀. Comparaison avec les perméabilités du PLA seul, du PLA /PCL₃₀₀₀ et du composite PLA/CCP-P

En comparaison à la perméabilité de la matrice PLA/PCL₃₀₀₀, l'ajout de CCP-P entraîne une diminution de la perméabilité aux gaz. Cependant, les valeurs des coefficients de perméabilité à O₂ et à CO₂ du composite PLA/CCP-P/PCL₃₀₀₀ restent supérieures à celles mesurées pour un composite PLA/CCP-P, et ce du fait des différences de perméabilité initiale des matrices. Par ailleurs, la littérature a montré que la PCL peut présenter un intérêt en tant qu'agent nucléant pour le PLA. Ainsi, l'influence de la PCL sur la cristallisation du PLA et des composites a été étudiée en conditions anisotherme et isotherme. Les résultats sont présentés dans le paragraphe ci-après.

i- Influence de l'ajout de PCL sur la cristallisation : en condition non isotherme

Les analyses DSC ont été réalisées sur les mélanges PLA/PCL₃₀₀₀ et PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P afin de déterminer les caractéristiques thermiques ainsi que le taux de cristallinité des échantillons initiaux (Figure 55).

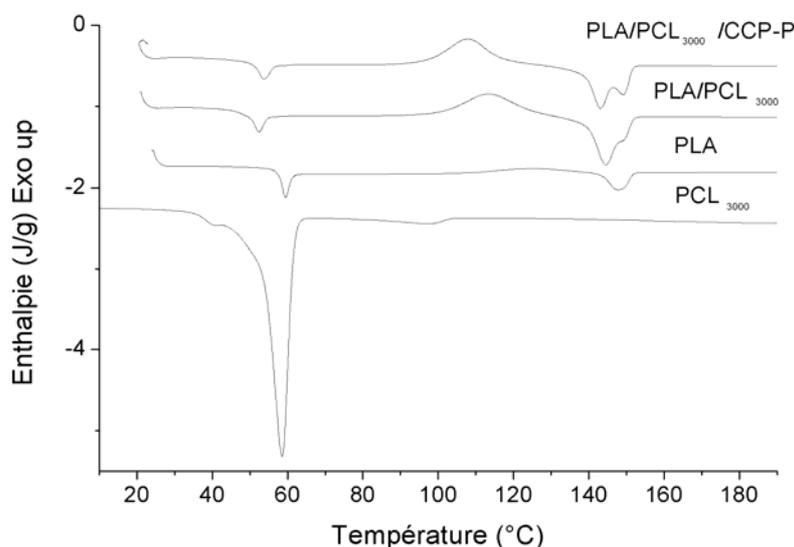


Figure 55: Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PCL₃₀₀₀ et PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P. Comparaison avec le PLA et la PCL₃₀₀₀ seul : montée en température 10°C/min

Le pic de fusion de la poly- ϵ -caprolactone intervient à 59°C. Ainsi, ce phénomène ne se superpose ni à la cristallisation ni à la fusion du PLA (respectivement aux environs de 110°C et 150°C). Par ailleurs, nous avons vu que la PCC n'était pas sous forme semi-cristalline dans les mélanges. L'analyse thermogramme montre donc que l'ajout de PCL amplifie le phénomène de cristallisation froide.

Les données thermiques, déterminées à partir de l'analyse DSC, sont reportées dans le tableau ci-dessous :

	T_{gPLA} (°C)	T_{cPLA} (°C)	ΔH_c (j/g _{PLA})	T_f PLA (°C)	ΔH_f (j/g _{PLA})
PLA	58	129	7.0	148	7.1
PLA/CCP-P	59	127	8.6	150	8.7
PLA/PCL ₃₀₀₀	51	113	19	145	20.9
PLA/PCL ₃₀₀₀ /CCP-P	51	108	28	143	27

Tableau 22 : Caractéristiques thermiques des mélanges PLA/PCL₃₀₀₀ et PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P. Comparaison avec le PLA et le composite PLA/CCP-P.

L'ajout de PCL entraîne une diminution de la température de cristallisation froide du PLA, ainsi qu'une augmentation de l'enthalpie de cristallisation. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la présence de PCL semble donc favoriser la cristallisation froide du PLA indiquant que ce composé semble tenir le rôle d'agent nucléant du PLA. La présence de CCP

semble accentuer ce phénomène. Il est donc possible que l'on ait un effet synergique des deux composants sur la cinétique de cristallisation du PLA.

Pour le vérifier, une étude plus approfondie de la cristallisation du PLA et des composites en présence de PCL, en condition anisotherme, a été réalisée. La température de cristallisation froide, ainsi que le taux de cristallinité du PLA après cristallisation ont été mesurés pour différentes vitesses de montée en température : 1, 3, 5 et 10°C/min. La procédure suivie pour ces analyses est la même que celle qui a été utilisée pour l'étude de la cristallisation des composites PLA/CCP (C.2.3.1i.). Les résultats sont illustrés dans les deux graphes suivants (Figure 56).

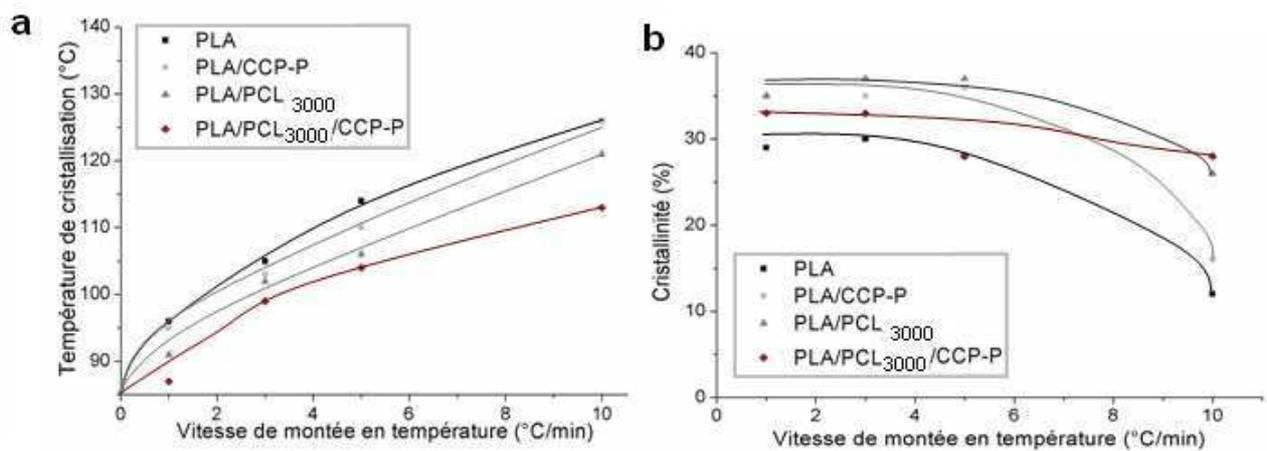


Figure 56 : Évolution de (a) la température de cristallisation froide et de (b) la cristallinité du PLA et du mélange PLA/PCL₃₀₀₀ et du composite PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P pour différentes vitesses de montée en température. Comparaison avec le composite PLA/CCP-P.

L'ajout de PCL entraîne une diminution de la température de cristallisation. Ainsi la présence de PCL favorise la cristallisation du PLA. L'effet synergique de la PCL et des CCP est également observé sur la température de cristallisation.

Le taux de cristallinité varie peu en présence de PCL pour de faibles vitesses de montée en température. Cependant alors que l'on observe une chute de la cristallinité à des vitesses de montées en température plus importante pour le PLA et le composite PLA/CCP, l'ajout de PCL permet de garder un taux de cristallinité élevé (>30%). Ainsi on peut conclure que la PCL joue le rôle d'agent nucléant favorisant la cristallisation ainsi que la cristallinité du PLA.

ii - Influence de l'ajout de PCL sur la cristallisation : en condition isotherme

Nous nous sommes également attachés à observer l'influence de l'ajout de PCL sur la cristallinité du PLA lorsque celui-ci est recuit après l'étape de mise en oeuvre. Tous les échantillons ont été recuits à 110°C pendant 20 minutes selon les conditions optimales que nous avons définies précédemment (C.2.1.1iv, p174).

Les caractéristiques du PLA et des mélanges PLA/PCL₃₀₀₀, PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P ont été déterminées par analyses DSC après le recuit. Les thermogrammes et les données thermiques issues de ceux-ci sont donnés dans la Figure 57 et le Tableau 23 respectivement:

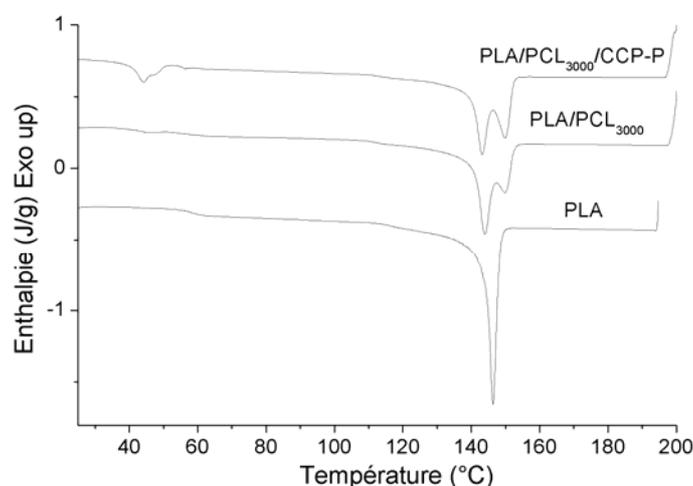


Figure 57 : Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PCL₃₀₀₀ et PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P semi-cristallins. Comparaison avec le PLA seul : montée en température 10°C/min

	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (j/g _{PLA})	T _f (°C)	ΔH _f (j/g _{PLA})	Xi (%)
PLA	59	/	/	146	32.6	35
PLA/CCP-P	59	/	/	148	34	36
PLA/PCL ₃₀₀₀	52	/	/	145 -151	35	37
PLA/PCL ₃₀₀₀ /CCP-P	51	/	/	143 -150	33	35

Tableau 23 : Caractéristiques thermiques des mélanges PLA/PCL₃₀₀₀ et PLA/PCL₃₀₀₀/CCP-P semi-cristallins. Comparaison avec le PLA

Après recuit, on observe que le pic de cristallisation froide disparaît, indiquant que la cristallisation du PLA a atteint son maximum. Le taux de cristallinité du PLA est similaire dans tous les échantillons. De plus, en présence de PCL et de CCP, on observe l'apparition d'un double pic de fusion. Ainsi, comme pour les CCP, la présence de PCL semble donc contribuer à la formation d'une quantité plus importante de cristaux moins parfaits capable de

refondre pendant le cycle de montée en température et de se réorganiser en cristaux plus parfaits, ayant une température de fusion plus élevée (C.1.2.2ii, p156).

iii - Propriétés barrières des composites semi-cristallins en présence de poly- ϵ -caprolactone

Les perméabilités aux gaz du PLA et des composites semi-cristallins à base de PCL ont été mesurées (Figure 58).

L'ajout de PCL₃₀₀₀ et de CCP-P entraîne une diminution de la perméabilité aux gaz du PLA. Ici, seule la perméabilité à l'hélium a pu être mesurée car les films une fois cristallisés étant trop fragiles mécaniquement, les mesures à l'oxygène et au CO₂ n'ont pu être réalisées. Les mesures à l'hélium ont été dupliquées, à partir de membranes différentes, afin de s'assurer de la fiabilité de nos résultats.

Les valeurs de perméabilité sont équivalentes à celles obtenues pour le composite PLA/CCP-P.

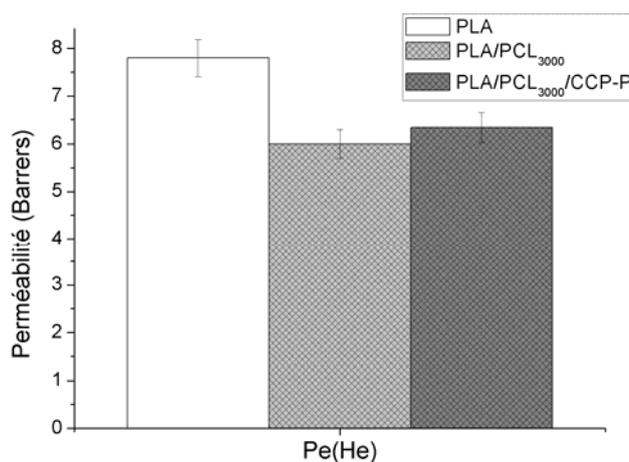


Figure 58 : Coefficient de perméabilité (He) du PLA et des mélanges PLA/PCL3000 et PLA/PCL3000/CCP-P semi cristallins.

C.2.4.3 - Conclusion

En conclusion, l'ajout de PCL n'a pas prouvé son efficacité en tant qu'agent compatibilisant. En effet, elle ne contribue pas à améliorer la dispersion de CCP dans le PLA.

Il a été observé cependant qu'elle ne réduisait pas la qualité de l'interface PLA/CCP et par conséquent n'impliquait pas de dégradation des propriétés barrières aux gaz des composites. Par ailleurs, la PCL joue le rôle d'agent nucléant en favorisant la cristallisation froide du PLA à des températures plus basses.

C.2.5 - Conclusion

Cette partie expérimentale a été consacrée à l'étude des nanocomposites à base de polylactide.

Le premier point d'étude de ce chapitre a été de caractériser de façon détaillée les systèmes de références PLA non chargé, mis en œuvre par voie cast ou par voie fondu. L'étude de la mise en œuvre du PLA en voie fondu a notamment permis de montrer l'influence des conditions de mise en œuvre sur la stabilité du PLA et d'optimiser les conditions de pré-séchage, de température de mélange en mini extrudeuse pour limiter au maximum la dégradation du polymère. Avec la mise en œuvre par voie fondu, les échantillons sont amorphes, il est donc nécessaire, d'effectuer un recuit de ces matériaux afin d'augmenter leur taux de cristallinité. De la même manière, le PLA élaboré par voie solvant est amorphe après séchage à température ambiante. Néanmoins, afin d'éliminer le solvant encore présent dans le film PLA, il est, là encore nécessaire de faire un traitement thermique des films. Celui-ci induit également la cristallisation du PLA.

Quelle que soit la voie de mise en œuvre choisie, l'étude des propriétés de transport des échantillons de PLA de référence semi-cristallin a montré que le paramètre prépondérant dans l'amélioration de ces propriétés barrière est le taux de cristallinité globale du matériau. Nous avons montré que de faibles modifications de morphologie cristalline (tailles des lamelles cristallines) n'impactait pas sur les perméabilités du PLA.

L'étude des composites PLA/CCP amorphes a montré l'importance du traitement de surface de CCP pour améliorer l'état de dispersion de ces charges. En effet, en considérant les différents CCP étudiés, une qualité de la dispersion améliorée a été observée dans le cas des composites PLA/CCP enrobés. Cette condition est néanmoins pas suffisante pour améliorer de façon significative les propriétés barrière. En effet, pour les composites PLA/CCP enrobé stéarine, malgré un état de dispersion correct, les propriétés de transport sont mauvaises. A contrario dans le cas des composites PLA/CCP enrobé PCL, pour lequel nous avons mis en évidence une affinité PLA/CCP importante, de propriétés barrière améliorées par rapport au PLA pur sont obtenues. Ceci signifie que même si une bonne dispersion des charges est obtenue, le paramètre prépondérant à l'amélioration des propriétés de transport des composites sera la qualité de l'interface.

L'étude des composites PLA/CCP semi-cristallins a montré l'effet légèrement nucléant des CCP sur la cristallisation du PLA. Par ailleurs, les études des propriétés de transport aux gaz, montrent que l'ajout de CCP à un faible effet sur la diminution de la perméabilité en comparaison de l'effet liée à la phase cristalline du PLA. Cela s'explique par la quantité faible de charges ajoutées dans la matrice PLA (5% en volume), en regard du taux de cristallinité (35% environ).

Enfin, l'ajout de PCL comme agent compatibilisant n'a pas prouvé son efficacité dans l'amélioration de la dispersion des charges. Cependant l'utilisation de PCL peut être intéressante car elle joue un rôle d'agent nucléant. De plus, la présence de PCL combinée à celle des charges renforce cet effet nucléant sur le PLA.

La Figure 59 résume par un schéma les grandes voies d'études que nous avons développées dans ce chapitre et les grands effets observés.

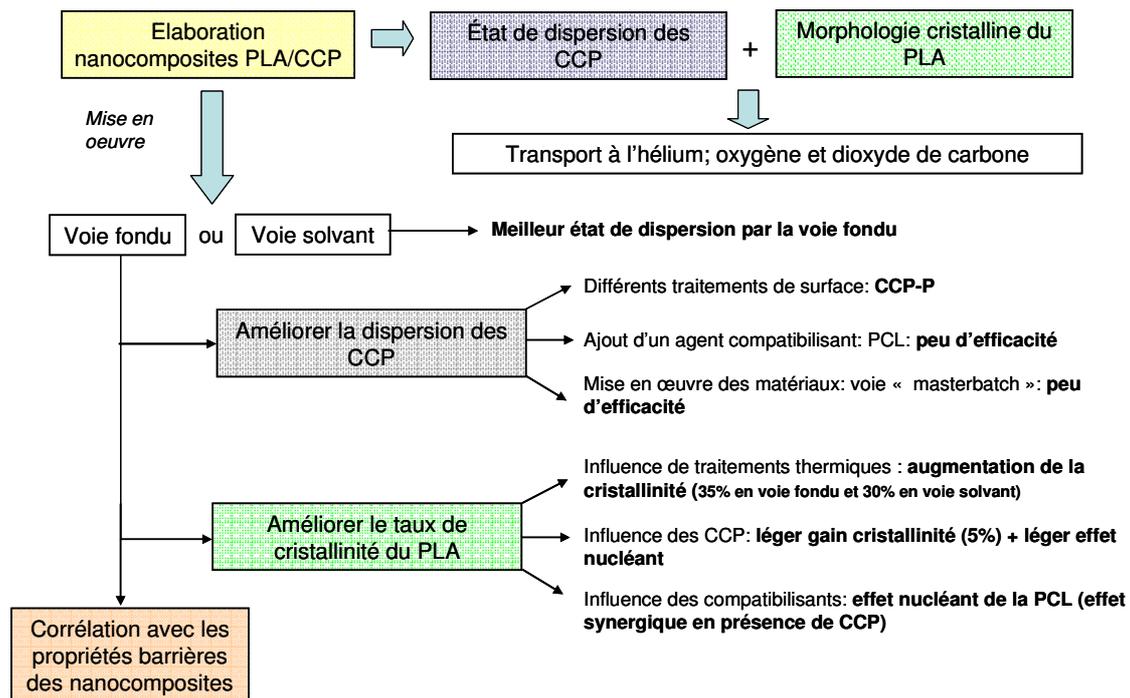


Figure 59 : Grandes conclusions de l'étude des composites PLA/CCP

Listes des Références

- [1] S. Bourbigot, G. Fontaine, S. Bellayer and R. Delobel, *Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite*. *Polymer Testing* 27, 2-10 (2008).
- [2] L. Petersson, *Using maleic anhydride grafted poly(lactic acid) as a compatibilizer in poly(lactic acid)/layered-silicate nanocomposites*. In. pp. 1852-1862, 2006.
- [3] M. Pluta, *Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization*. *Polymer* 45, 8239-8251 (2004).
- [4] K. Das, D. Ray, I. Banerjee, N. R. Bandyopadhyay, S. Sengupta, A. K. Mohanty and M. Misra, *Crystalline Morphology of PLA/Clay Nanocomposite Films and Its Correlation with Other Properties*. *Journal of Applied Polymer Science* 118, 143-151 (2010).
- [5] J. Ahmed, S. K. Varshney and R. Auras, *Rheological and Thermal Properties of Polylactide/Silicate Nanocomposites Films*. *Journal of Food Science* 75, N17-N24 (2010).
- [6] S. S. Hwang, P. P. Hsu, J. M. Yeh, K. C. Chang and Y. Z. Lai, *The Mechanical/Thermal Properties of Microcellular Injection-Molded Poly-Lactic-Acid Nanocomposites*. *Polymer Composites* 30, 1625-1630 (2009).
- [7] J. W. Rhim, S. I. Hong and C. S. Ha, *Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films*. *Lwt-Food Science and Technology* 42, 612-617 (2009).
- [8] S. Y. Gu, J. Ren and B. Dong, *Melt rheology of polylactide/montmorillonite nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 45, 3189-3196 (2007).
- [9] Y. B. Luo, X. L. Wang, D. Y. Xu and Y. Z. Wang, *Preparation and characterization of poly(lactic acid)-grafted TiO₂ nanoparticles with improved dispersions*. *Applied Surface Science* 255, 6795-6801 (2009).
- [10] W. Zhuang, J. Liu, J. H. Zhang, B. X. Hu and J. Shen, *Preparation, Characterization, and Properties of TiO₂/PLA Nanocomposites by In Situ Polymerization*. *Polymer Composites* 30, 1074-1080 (2009).
- [11] Y. B. Luo, W. D. Li, X. L. Wang, D. Y. Xu and Y. Z. Wang, *Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂*. *Acta Materialia* 57, 3182-3191 (2009).
- [12] J. T. Yeh, W. L. Chai and C. S. Wu, *Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/SiO₂-TiO₂ hybrids*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 47, 887-894 (2008).
- [13] A. P. Zhu, H. X. Diao, Q. P. Rong and A. Y. Cai, *Preparation and Properties of Polylactide-Silica Nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 2866-2873 (2010).
- [14] X. Wen, Y. Lin, C. Y. Han, L. J. Han, Y. S. Li and L. S. Dong, *Dramatic Improvements in Mechanical Properties of Poly(L-lactide)/Silica Nanocomposites by Addition of Hyperbranched Poly(ester amide)*. *Macromolecular Materials and Engineering* 295, 415-419 (2010).
- [15] G. Gorrasi, V. Vittoria, M. Murariu, A. D. S. Ferreira, M. Alexandre and P. Dubois, *Effect of filler content and size on transport properties of water vapor in PLA/calcium sulfate composites*. *Biomacromolecules* 9, 984-990 (2008).
- [16] S. Y. Gu, C. Y. Zou, K. Zhou and J. Ren, *Structure-Rheology Responses of Polylactide/Calcium Carbonate Composites*. *Journal of Applied Polymer Science* 114, 1648-1655 (2009).

- [17] L. Jiang, J. Zhang and M. P. Wolcott, *Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms*. *Polymer* 48, 7632-7644 (2007).
- [18] H. S. Kim, B. H. Park, J. H. Choi and J. S. Yoon, *Mechanical properties and thermal stability of poly(L-lactide)/calcium carbonate composites*. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 3087-3092 (2008).
- [19] T. Kasuga, H. Maeda, K. Kato, M. Nogami, K. i. Hata and M. Ueda, *Preparation of poly(lactic acid) composites containing calcium carbonate (vaterite)*. *Biomaterials* 24, 3247-3253 (2003).
- [20] F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder and O. Wachsen, *Thermal decomposition of biodegradable polyesters .2. Poly(lactic acid)*. *Polymer Degradation and Stability* 53, 329-342 (1996).
- [21] V. Taubner and R. Shishoo, *Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion*. *Journal of Applied Polymer Science* 79, 2128-2135 (2001).
- [22] M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Thermal Oxidative-Degradation of Poly-Lactic Acid .I. Activation-Energy of Thermal-Degradation in Air*. *Colloid and Polymer Science* 260, 308-311 (1982).
- [23] S. H. Hyon, K. Jamshidi and Y. Ikada, *Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer*. *Polymer International* 46, 196-202 (1998).
- [24] F. Signori, M. B. Coltelli and S. Bronco, *Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing*. *Polymer Degradation and Stability* 94, 74-82 (2009).
- [25] M. Pluta, M. Murariu, A. D. Ferreira, M. Alexandre, A. Galeski and P. Dubois, *Poly(lactide) compositions. II. Correlation between morphology and main properties of PLA/calcium sulfate composites*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 45, 2770-2780 (2007).
- [26] M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M. A. Paul and P. Dubois, *Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties*. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 1497-1506 (2002).
- [27] B. Andricic, T. Kovacic, S. Perinovic and A. Grgic, *Thermal properties of poly(L-lactide)/calcium carbonate nanocomposites*. *Macromolecular Symposia* 263, 96-101 (2008).
- [28] W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. Tenbrinke and P. Zugenmaier, *Crystal-Structure, Conformation, and Morphology of Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibers*. *Macromolecules* 23, 634-642 (1990).
- [29] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali and B. Lotz, *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*. *Polymer* 41, 8909-8919 (2000).
- [30] D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto and S. H. Hyon, *Preparation of oriented beta-form poly(L-lactic acid) by solid-state coextrusion: Effect of extrusion variables*. *Macromolecules* 36, 3601-3605 (2003).
- [31] B. Eling, S. Gogolewski and A. J. Pennings, *Biodegradable Materials of Poly(L-Lactic Acid) .I. Melt-Spun and Solution-Spun Fibers*. *Polymer* 23, 1587-1593 (1982).
- [32] J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara and B. Lotz, *The frustrated structure of poly(L-lactide)*. *Polymer* 41, 8921-8930 (2000).
- [33] J. Y. Nam, S. S. Ray and M. Okamoto, *Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite*. *Macromolecules* 36, 7126-7131 (2003).

-
- [34] J. J. Kolstad, *Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide)*. Journal of Applied Polymer Science 62, 1079-1091 (1996).
- [35] M. Day, A. Nawaby and X. Liao, *A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 86, 623-629 (2006).
- [36] D. Garlotta, *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of Polymers and the Environment 9, 63-84 (2001).
- [37] R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski and M. Mucha, *Influence of thermal history on the nonisothermal crystallization of poly(L-lactide)*. Journal of Applied Polymer Science 105, 282-290 (2007).
- [38] A. Sorrentino, R. Pantani and G. Titomanlio, *Two-Phase Crystallization Kinetics of Syndiotactic Polystyrene*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 48, 1757-1766 (2010).
- [39] Y. L. Li, H. Z. Liu, Y. Zhang and G. S. Yang, *Melting behavior and nonisothermal crystallization kinetics of polyamide 6/polyamide 66 molecular composites via in situ polymerization*. Journal of Applied Polymer Science 98, 2172-2177 (2005).
- [40] M. T. Run, J. G. Gao and Z. T. Li, *Nonisothermal crystallization and melting behavior of mPE/LLDPE/LDPE ternary blends*. Thermochimica Acta 429, 171-178 (2005).
- [41] D. F. Wu, L. Wu, L. F. Wu, B. Xu, Y. S. Zhang and M. Zhang, *Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 45, 1100-1113 (2007).
- [42] S. SolarSKI, M. Ferreira and E. Devaux, *Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry*. Polymer 46, 11187-11192 (2005).
- [43] Z. Kulinski and E. Piorkowska, *Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide)*. Polymer 46, 10290-10300 (2005).
- [44] J. W. Huang, Y. C. Hung, Y. L. Wen, C. C. Kang and M. Y. Yeh, *Polylactide/Nano- and Micro-Scale Silica Composite Films. II. Melting Behavior and Cold Crystallization*. Journal of Applied Polymer Science 112, 3149-3156 (2009).
- [45] J. F. Mano, Y. M. Wang, J. C. Viana, Z. Denchev and M. J. Oliveira, *Cold crystallization of PLLA studied by simultaneous SAXS and WAXS*. Macromolecular Materials and Engineering 289, 910-915 (2004).
- [46] R. Pantani, F. De Santis, A. Sorrentino, F. De Maio and G. Titomanlio, *Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid)*. Polymer Degradation and Stability 95, 1148-1159 (2010).
- [47] R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski and M. Mucha, *Influence of thermal history on the nonisothermal crystallization of poly(L-lactide)*. Journal of Applied Polymer Science 105, 282-290 (2007).
- [48] G. Colomines, V. Ducruet, C. Courgneau, A. Guinault and S. Domenek, *Barrier properties of poly(lactic acid) and its morphological changes induced by aroma compound sorption*. Polymer International 59, 818-826 (2010).
- [49] M. Hrabalova, A. Gregorova, R. Wimmer, V. Sedlarik, M. Machovsky and N. Mundigler, *Effect of Wood Flour Loading and Thermal Annealing on Viscoelastic Properties of Poly(lactic acid) Composite Films*. Journal of Applied Polymer Science 118, 1534-1540 (2010).

- [50] L. Yu, H. S. Liu, F. W. Xie, L. Chen and X. X. Li, *Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid*. *Polymer Engineering and Science* 48, 634-641 (2008).
- [51] Picard E. Crystallization behaviour of intercalated PLA/layered silicate nanocomposites under isothermal and non-isothermal conditions. 2008.
Ref Type: Report
- [52] H. B. Li and M. A. Huneault, *Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)*. *Polymer* 48, 6855-6866 (2007).
- [53] N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai and T. Ogihara, *Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 35, 389-396 (1997).
- [54] K. Das, D. Ray, I. Banerjee, N. R. Bandyopadhyay, S. Sengupta, A. K. Mohanty and M. Misra, *Crystalline Morphology of PLA/Clay Nanocomposite Films and Its Correlation with Other Properties*. *Journal of Applied Polymer Science* 118, 143-151 (2010).
- [55] H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan and J. D. Way, *Gas permeation properties of poly(lactic acid)*. *Journal of Membrane Science* 190, 243-251 (2001).
- [56] R. A. Auras, B. Harte, S. Selke and R. Hernandez, *Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films*. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 19, 123-135 (2003).
- [57] R. Y. F. Liu, Y. S. Hu, D. A. Schiraldi, A. Hiltner and E. Baer, *Crystallinity and oxygen transport properties of PET bottle walls*. *Journal of Applied Polymer Science* 94, 671-677 (2004).
- [58] T. Komatsuka, A. Kusakabe and K. Nagai, *Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blend membranes*. *Desalination* 234, 212-220 (2008).
- [59] Paul D.R., *Polymeric gas separation membranes*, 1994.
- [60] A. A. Natu, E. A. Lofgren and S. A. Jabarin, *Effect of morphology on barrier properties of poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer Engineering and Science* 45, 400-409 (2005).
- [61] R. Auras, B. Harte and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*. *Macromolecular Bioscience* 4, 835-864 (2004).
- [62] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami and K. Ueda, *New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties*. *Polymer* 44, 6633-6646 (2003).
- [63] L. Petersson and K. Oksman, *Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement*. *Composites Science and Technology* 66, 2187-2196 (2006).
- [64] P. Pan, B. Zhu, T. Dong, K. Yazawa, T. Shimizu, M. Tansho and Y. Inoue, *Conformational and microstructural characteristics of poly(L-lactide) during glass transition and physical aging*. *Journal of Chemical Physics* 129, (2008).
- [65] L. Bao, J. R. Dorgan, D. Knauss, S. Hait, N. S. Oliveira and I. M. Maruccho, *Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited*. *Journal of Membrane Science* 285, 166-172 (2006).
- [66] H. Cai, V. Dave, R. A. Gross and S. P. McCarthy, *Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid)*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 34, 2701-2708 (1996).
- [67] J.P.Trotignon, *Précis de Matières Plastiques*, pp. 40-46, 1996.

- [68] Y. Huang and D. R. Paul, *Effect of temperature on physical aging of thin glassy polymer films*. *Macromolecules* 38, 10148-10154 (2005).
- [69] C. M. Laot, E. Marand, B. Schmittmann and R. K. P. Zia, *Effects of cooling rate and physical aging on the gas transport properties in polycarbonate*. *Macromolecules* 36, 8673-8684 (2003).
- [70] B. W. Rowe, B. D. Freeman and D. R. Paul, *Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability*. *Polymer* 50, 5565-5575 (2009).
- [71] S. Sinha Ray and M. Bousmina, *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*. *Progress in Materials Science* 50, 962-1079 (2005).
- [72] C. C. Tsai, R. J. Wu, H. Y. Cheng, S. C. Li, Y. Y. Siao, D. C. Kong and G. W. Jang, *Crystallinity and dimensional stability of biaxial oriented poly(lactic acid) films*. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1292-1298 (2010).
- [73] W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huetink and R. J. Gaymans, *Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles*. *Polymer* 44, 261-275 (2003).
- [74] O. Gain, E. Espuche, E. Pollet, M. Alexandre and P. Dubois, *Gas barrier properties of poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 43, 205-214 (2005).
- [75] J. T. Yeh, C. J. Wu, C. H. Tsou, W. L. Chai, J. D. Chow, C. Y. Huang, K. N. Chen and C. S. Wu, *Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly(lactic acid)/Poly(-caprolactone) Blends*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 48, 571-578 (2009).
- [76] R. Dell'Erba, G. Groeninckx, G. Maglio, M. Malinconico and A. Migliozzi, *Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends*. *Polymer* 42, 7831-7840 (2001).
- [77] D. F. Wu, Y. S. Zhang, M. Zhang and W. D. Zhou, *Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly(epsilon-caprolactone) blend*. *European Polymer Journal* 44, 2171-2183 (2008).
- [78] T. Takayama, M. Tod and K. Arakawa, *Relationship between fracture mechanism and microstructure in PLA/PCL polymer blends*, pp. 1169-1172, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, STAFÄ-ZÜRICH 2007.
- [79] M. Stolt, M. Viljanmaa, A. Sodergard and P. Tormala, *Blends of poly(epsilon-caprolactone-b-lactic acid) and poly(lactic acid) for hot-melt applications*. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 196-204 (2004).
- [80] Clemenson-Simon S. Nanostructuration de membranes polymere/metal pour applications fonctionnelles. 2009.
Ref Type: Thesis/Dissertation

Chapitre D

Nanocomposites à base de PVDF

Ce chapitre est consacré à l'étude des systèmes à base de polyfluorure de vinylidène. Contrairement aux nanocomposites à base de polylactide, l'ensemble des systèmes à base de PVDF que nous avons étudiés sont semi-cristallins. Nous nous attacherons donc à étudier dans ce chapitre l'influence de l'incorporation des CCP dans cette matrice en nous focalisant plus précisément sur le rôle des interactions CCP/PVDF sur l'état de dispersion des charges et sur la qualité de l'interface CCP/PVDF. Nous examinerons les conséquences de l'ensemble de ces paramètres sur les propriétés barrière aux gaz des matériaux.

Ce chapitre s'articulera autour de deux grandes parties. Une synthèse bibliographique présentera tout d'abord l'état de l'art en ce qui concerne les composites à base de PVDF. La partie expérimentale proposera ensuite une étude détaillée sur les nanocomposites PVDF/CCP réalisés au cours de cette thèse. Le PVDF étant un polymère fluoré, hydrophobe et apolaire, le mélange de celui-ci avec les CCP hydrophiles sera un challenge. Pour cela, nous avons donc évalué différents traitements des CCP, tout d'abord les traitements classiques de charges tels que l'enrobage stéarique mais également les traitements à base d'alcoxysilane que nous avons développés au laboratoire (chapitre B.3.2) et qui pourront ouvrir la voie, pour certains, au développement d'interactions privilégiées avec le PVDF.

Toujours dans l'optique de tenter de gérer les interactions charges/matrice, une voie basée sur l'utilisation de mélanges PVDF/ polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à faibles taux de PMMA en tant que matrices des composites sera également analysée. Enfin, une approche « masterbatch » sera développée sur des systèmes choisis afin de pouvoir trancher quant au rôle prépondérant de la dispersion des charges ou de leurs interactions avec la matrice sur les propriétés de transport.

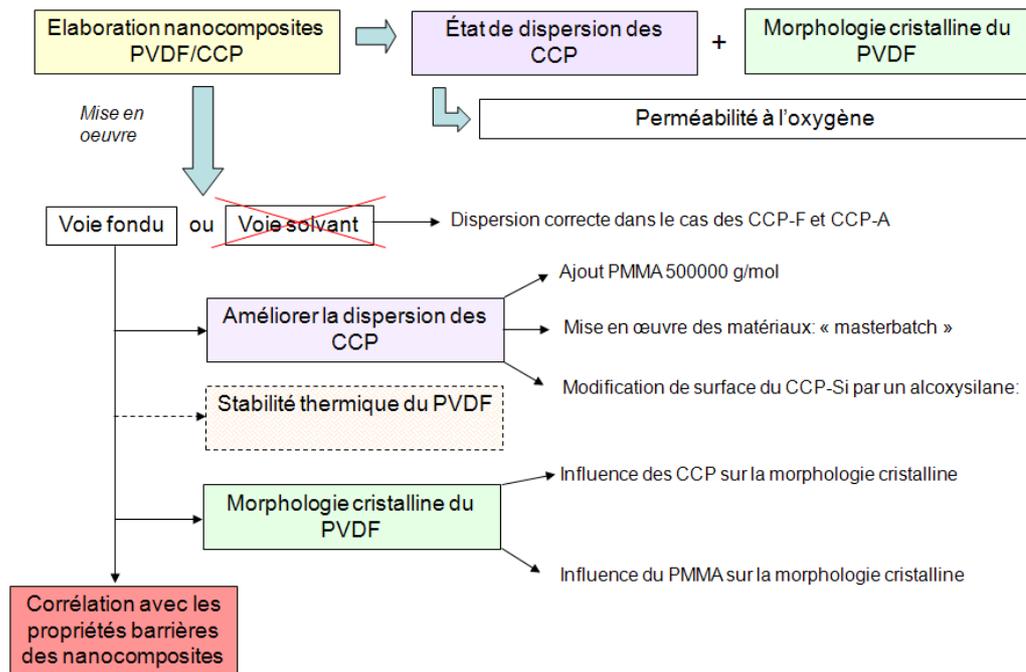


Figure 1 : Schéma récapitulatif de la stratégie d'étude suivie pour l'élaboration et la caractérisation des composites PVDF/CCP

D.1 - Bibliographie	227
D.1.1 - Caractéristiques générales du PVDF	227
D.1.1.1 - Morphologie et propriétés thermiques	227
D.1.1.2 - Propriétés barrière du PVDF	230
D.1.2 - Les composites à base de PVDF et de carbonate de calcium	232
D.1.3 - Les composites à base de PVDF et charges minérales	237
D.1.3.1 – Effets des charges sur les propriétés du matériau	237
i – Dispersion des charges dans le PVDF	237
ii – Effets sur la stabilité thermique du PVDF	239
iii - Effets des charges sur la structure cristalline du PVDF	241
iv - Effet sur la cristallinité du PVDF	244
D.1.4 - PMMA : influence sur le PVDF et les composites PVDF/charges minérales	247
D.1.5 - Conclusion	253
D.2 - Partie expérimentale	255
D.2.1 – Elaboration des films références et des composites PVDF/CCP	255
D.2.1.1 - Choix de la matrice PVDF pour l'élaboration des composites	255
D.2.1.2 - Aspect des films références et des composites PVDF/CCP-NT et PVDF/CCP-S après élaboration	256
D.2.2 - Etude des composites pour différents traitements de surface des charges : influence sur les propriétés finales du matériau	259
D.2.2.1 – État de dispersion des CCP dans le PVDF	260
D.2.2.2 - Morphologie cristalline et taux de cristallinité du PVDF	261
D.2.2.3 - Dégradation thermique	264
D.2.2.4 - Propriétés barrière	266
D.2.2.5 - Conclusion	268
D.2.3 - Ajout de PMMA dans les composites PVDF/CCP	268
D.2.3.1 - Mélanges PMMA/PVDF	269
i - Caractéristiques thermiques et cristallines	269
ii - Propriétés barrière	272
D.2.3.2 - Composites PVDF/PMMA/CCP	273
i - Dégradation thermique	273
ii - État de dispersion des CCP	274
iii - Caractéristiques thermiques et cristallines	275
iv - Propriétés barrière	276
D.2.4 - Influence de la mise en œuvre	278
D.2.5 – Conclusion	282

D.1 - Bibliographie

La première partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à la présentation des caractéristiques principales du PVDF. Nous détaillerons, ensuite, les études spécifiques aux nanocomposites préparés à partir de ce polymère. Cette étude bibliographique initialement centrée sur les systèmes PVDF/carbonate de calcium a été étendue aux composites PVDF/charges minérales, du fait du peu de travaux existant sur les associations entre PVDF et CaCO_3 . Un état de l'art sur les mélanges de polymères PVDF/Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et les composites réalisés à partir de ces mélanges sera enfin proposé. En effet cette voie d'étude a fait l'objet de l'un des axes de nos recherches.

D.1.1 - Caractéristiques générales du PVDF

D.1.1.1 - Morphologie et propriétés thermiques

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un homopolymère semi-cristallin fluoré dont le taux de cristallinité dépend des traitements thermomécaniques appliqués et varie de 50 à 70% [1]. De par la présence de fluor sur sa chaîne macromoléculaire, ce polymère possède de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité thermique, une bonne résistance chimique, ainsi que des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Cependant, ces deux dernières propriétés dépendent de la morphologie cristalline du PVDF. En effet, l'une des caractéristiques remarquable du PVDF est le nombre de phases cristallines qu'il peut présenter. Elles sont respectivement appelées α , β , γ , δ .

La phase cristalline α a une maille monoclinique avec une conformation TGTG' des molécules placées en anti-parallèle les unes des autres. La phase γ contient des molécules avec une conformation T₃GT₃G' placées en parallèle les unes des autres, la maille cristalline est monoclinique. La phase β a une maille orthorhombique avec des molécules de conformation TTT placées en parallèle les unes par rapport aux autres (Figure 2).

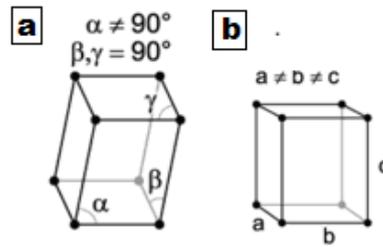


Figure 2 : Schéma d'une maille cristalline (a) monoclinique et (b) orthorhombique

Les formes α et β sont les plus couramment observées et la forme α est la forme cristalline thermodynamiquement stable. La Figure 3 précise dans quelles conditions ces phases cristallines sont obtenues [2].

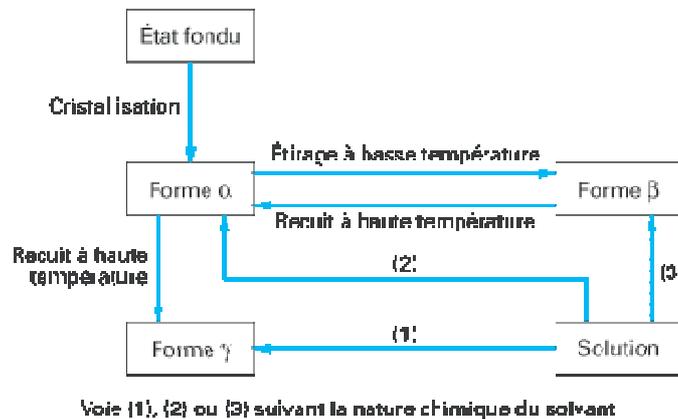


Figure 3 : Représentation schématique des traitements nécessaires à l'obtention des différentes phases cristallines du PVDF.

La phase β est celle qui suscite le plus d'intérêt du fait des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques qu'elle confère au matériau. Elle peut être obtenue à partir des autres types de phases cristallines selon les conditions présentées dans la Figure 4. Les conditions d'obtention de la phase γ sont, quant à elles, plus restreintes (Figure 3 et Figure 4) [3].

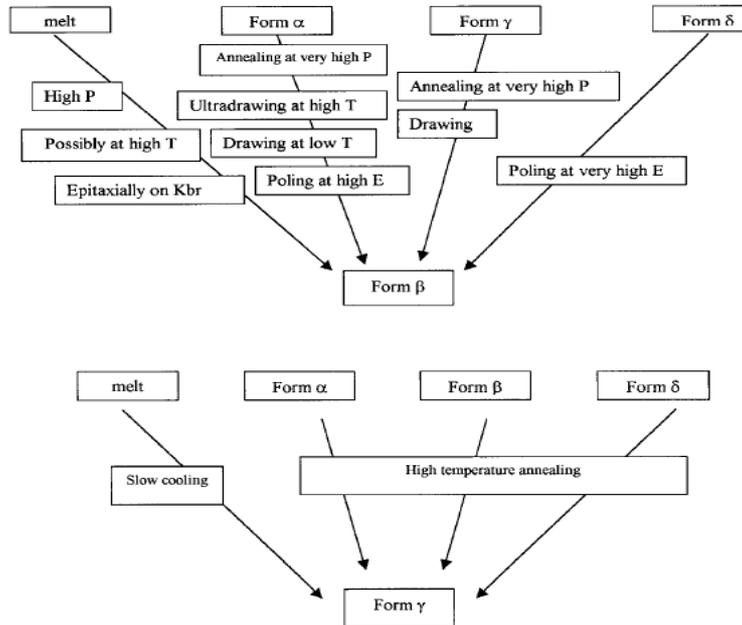


Figure 4 : Différents polymorphes obtenus en fonction des conditions de mise en œuvre du PVDF [3]

Ainsi, les phases cristallines α et β et leurs mélanges sont majoritairement rencontrées mais en des proportions différentes selon la voie de mise en œuvre du PVDF. Comme il est difficile de distinguer ces deux phases cristallines par analyse DSC, leur identification peut par contre se faire sans aucune ambiguïté par analyse Infra-Rouge (IR) ou par diffraction des Rayons X (DRX) avec des bandes caractéristiques à chaque phase cristalline (Tableau 1).

	Phase cristalline α	Phase cristalline β
<u>IR</u> : λ caractéristiques (cm^{-1})	763 ; 615 ; 490	840 ; 745 ; 510 ; 445
<u>DRX</u> : 2θ caractéristiques ($^\circ$)	18,4° ; 20,1° ; 26,7° ; 32,2° ; 37,4°	20,7° ; 20,8° ; 36,3° ; 36,5° ; 36,6°

Tableau 1 : Bandes caractéristiques des phases cristallines α et β du PVDF, déterminées par IR et DRX

Par exemple, sur le diffractogramme RX présenté à la Figure 5, les pics situés aux angles 2θ : 18.4°, 20.1°, 26.7° correspondent aux plans cristallins (020), (110), (120)/(021) de la phase α . Le pic à l'angle 20.7° correspond aux plans cristallins (110) et (200) de la phase β [4].

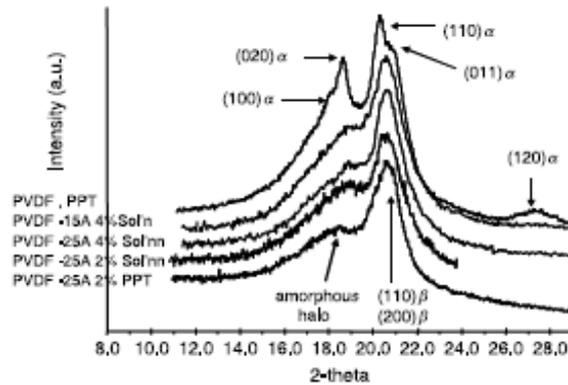


Figure 5 : Diffractogrammes DRX associés aux phases α et β du PVDF [1]

La température de transition vitreuse du PVDF se situe aux environs de -40°C . Certaines études montrent l'existence d'un dédoublement de la transition vitreuse du PVDF associé à deux types de phases amorphes. La transition vitreuse basse ($T_{gl} \approx -32^{\circ}\text{C}$) est liée aux mouvements des chaînes dans la phase amorphe libre localisée entre les sphérolites. La transition vitreuse haute ($T_{gu} \approx 40^{\circ}\text{C}$) est liée, quant à elle, aux mouvements des chaînes dans la phase amorphe entre les régions interlamellaires des sphérolites [3].

La température de fusion (T_f) varie entre 165°C et 178°C selon le degré de régularité des enchaînements [2]. La présence d'enchaînements tête à tête, liée aux conditions de polymérisation, affecte en effet la T_f et le degré de cristallinité. Par ailleurs, les films orientés par étirage montrent un point de fusion plus haut que les films non orientés.

La température de décomposition thermique du PVDF se situe au-delà de 300°C , ce qui permet d'avoir un domaine d'utilisation en continu du matériau de -40°C à 150°C avec d'assez bonnes conditions de mise en œuvre quel que soit le mode d'élaboration : injection, compression ou extrusion [2].

D.1.1.2- Propriétés barrière du PVDF

Quelques études traitent des propriétés barrière aux gaz du PVDF. Ainsi, les coefficients de perméabilité à l'oxygène, hélium et dioxyde de carbone sont référencés pour le PVDF que nous avons utilisé au cours de nos travaux (PVDF SOLVAY Solef) [5].

conditions de tests			
Gaz	Hélium	Oxygène	Dioxyde de carbone
PERMEABILITE			
coefficient de perméabilité (cm ³ .mm/m ² .jour.atm)	86	2.13	7.09
coefficient de perméabilité(Barrer)	1.30	0.03	0.01

Tableau 2 : Coefficients de perméabilité à l'hélium, oxygène et dioxyde de carbone d'un film PVDF (grade SOLVAY solef 1008) d'épaisseur 0.1mm. Méthode de mesure ASTM D1434 à 23°C [5]

Flaconnèche et al [6] ont comparé les coefficients de perméabilité, solubilité et diffusion du PVDF avec deux autres polymères semi-cristallins : le polyéthylène (PE) et le polyamide 11 (PA11).

Les résultats des mesures réalisées par la méthode du « time lag », ont montré que le PE est plus perméable aux gaz que le PA11 et le PVDF. La perméabilité importante du PE aux gaz est liée à son coefficient de diffusion élevé pour tous les gaz.

Le PVDF a des coefficients de perméabilité similaires à ceux du PA11, excepté pour le CO₂ dont la solubilité est élevée pour le PVDF.

Les coefficients de solubilité, de perméabilité et de diffusion du PVDF sont reportés dans le tableau ci-dessous pour les gaz : hélium (He), argon (Ar), azote (N₂), méthane (CH₄) et dioxyde de carbone (CO₂), et pour des températures allant de 70 à 130°C.

Gas	T (°C)	p (MPa)	l (mm)	Pe (10 ⁻⁷ cm ³ (STP)/cm·s·MPa)	D (10 ⁻⁷ cm ² /s)	S (cm ³ (STP)/cm ³ ·MPa)
He	41	10	2.10	1.4	22	0.06
	69	10	2.13	4.3	46	0.09
	101	10	2.10	14	95	0.15
Ar	70	10	1.20	0.29	0.81	0.36
	98	10	1.21	1.04	3.77	0.28
	130	10	1.17	5.71	9.91	0.58
N ₂	69	10	2.14	0.18	0.77	0.24
	102	10	2.06	0.78	3.3	0.24
	129	10	2.11	2.8	9.2	0.30
	129	4	2.07	3.2	10	0.31
	128	12	2.10	2.8	9.1	0.31
CH ₄	70	10	1.23	0.14	0.41	0.35
	100	10	1.20	0.81	1.93	0.43
	130	10	2.17	3.92	9.25	0.42
CO ₂	70	4	1.18	4.85	0.98	4.93
	101	4	1.16	13.7	3.23	4.24
	110	4.1	1.33	16.7	4.52	3.70
	132	4	2.10	30	12	2.80

Tableau 3 : Données de perméabilité (Pe), de diffusion (D) et de solubilité (S) du PVDF en fonction de la température, la pression et l'épaisseur de l'échantillon [6]

D'après le Tableau 3, on peut établir la classification des coefficients de perméabilité en fonction des gaz dans le PVDF: $P_e(\text{He}) \approx P_e(\text{CO}_2) \gg P_e(\text{Ar}) > P_e(\text{CH}_4) > P_e(\text{N}_2)$. Les perméabilités à l'hélium et au dioxyde carbone sont similaires. Cependant, dans le cas de l'hélium, la diffusion sera le facteur gouvernant la perméabilité alors que dans le cas du CO_2 , c'est la solubilité qui sera le facteur prépondérant.

De manière logique, les perméabilités aux gaz augmentent avec la température. En effet, plus la température sera élevée, plus la mobilité des chaînes dans le polymère va être grande. Cette mobilité de chaînes favorise la diffusion du gaz dans le matériau et entraîne, par conséquent, une augmentation de la perméabilité. Les résultats du Tableau 3 montrent également qu'il n'y a pas un effet significatif de la pression sur la perméabilité du PVDF, pour des pressions allant de 4 à 12 MPa.

L'influence de la mise en œuvre sur les propriétés de transport du PVDF et plus particulièrement les effets d'étirage ont été étudiés par *El-Hibri et al* [7]. Les auteurs ont montré qu'aucune différence significative des coefficients de transport au CH_4 et au CO_2 n'est observée entre un film de PVDF, d'environ 2mm d'épaisseur, extrudé ou mis en œuvre par compression. Dans ce cas, l'orientation des chaînes macromoléculaires induite par le procédé d'extrusion n'est pas suffisante pour modifier les coefficients de transport des gaz dans le PVDF. En revanche, les auteurs ont observé une diminution des coefficients de perméabilité, quel que soit le gaz, lorsque les films sont étirés à une température d'étirage de 50°C. Ce changement de perméabilité est attribué à l'évolution d'une morphologie cristalline sphérolitique du PVDF vers une structure de type fibrillaire lorsque le film est étiré.

Aucune étude sur les propriétés barrière de composites à base de PVDF n'a été recensée. Notre étude sera donc précurseur dans ce domaine.

D.1.2- Les composites à base de PVDF et de carbonate de calcium

Les trois études recensées sur l'élaboration de composites PVDF/ CaCO_3 ont eu des objectifs bien différents.

Une première étude menée par *Campos et al* [8], a eu pour but d'élaborer de nouveaux composites implantables dans le corps humain en vue d'une restauration osseuse. Dans ce cas, les composites PVDF/ CaCO_3 (non traité) sont élaborés en voie solvant via un procédé cast.

Le PVDF est dissous dans du diméthylacétamide (DMAc) sous agitation continue et à température contrôlée (100°C). En parallèle une dispersion de CaCO₃/DMAc à température ambiante est préparée. Lorsque le PVDF est totalement dissout, la dispersion de CaCO₃ est ajoutée. Le mélange est agité à 100°C, puis versé dans une coupelle en verre. Cette coupelle est ensuite placée dans une étuve à 110°C pendant 4 heures afin d'éliminer le solvant. Par cette voie d'élaboration, les films composites préparés sont homogènes et flexibles lorsque la composition en masse de CaCO₃ est inférieure à 30%. Ils sont cependant poreux, et lorsque la quantité de charges augmente, celles-ci se placent préférentiellement dans les pores à l'interface PVDF/air (Figure 6).

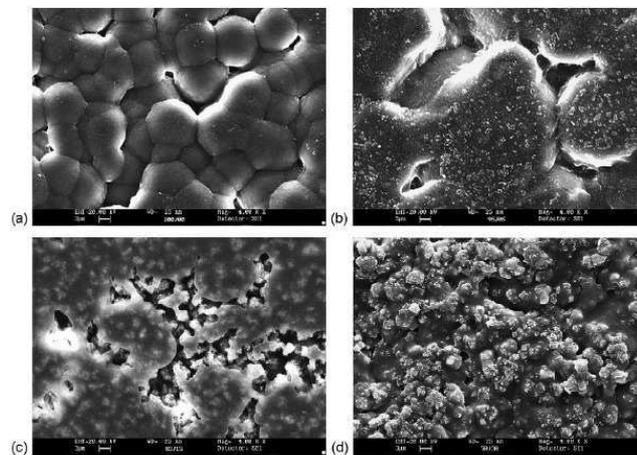


Figure 6 : Clichés de microscopie électronique à balayage de nanocomposites synthétisés par voie solvant avec une composition massique PVDF/CaCO₃ de : (a) 100/0, (b) 95/05, (c) 85/15 et (d) 70/30 [8]

Les auteurs ont également observé l'influence de l'ajout de CaCO₃ sur la structure cristalline du PVDF et sur sa stabilité thermique. Les analyses DRX montrent que pour tous les composites, la morphologie cristalline reste identique à celle du PVDF non chargé (Figure 7). En effet, on retrouve pour tous les échantillons, des pics de diffraction centrés à des valeurs d'angles 2θ de 20°, 27° et 40° correspondant aux plans [(110), (021), (002)] caractéristiques de la phase α du PVDF [9]. Les pics de diffraction à 29.5°, 36° et 39.5° correspondent aux raies caractéristiques du CaCO₃ de type calcite.

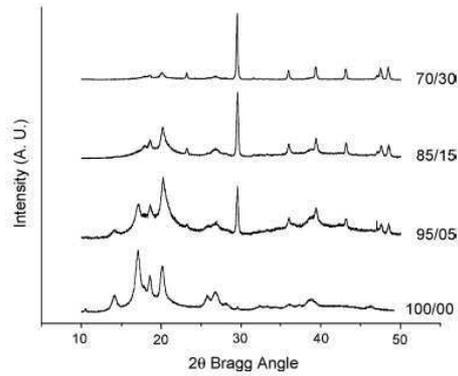


Figure 7 : Spectres DRX des composites PVDF/CaCO₃ pour les compositions massiques suivantes : 100/0, 95/05, 85/15, 70/30 [8]

De plus, les analyses DSC montrent que l’ajout de CaCO₃ influence peu la température de fusion du PVDF (Figure 8 et Tableau 4). Le taux de cristallinité du PVDF calculé à partir de l’enthalpie de fusion augmente lorsque le CaCO₃ est présent à 15% en masse dans le PVDF. Dans le cas de composites PVDF/CaCO₃ (70/30), le taux de cristallinité diminue, tout en restant supérieur à celui du PVDF seul.

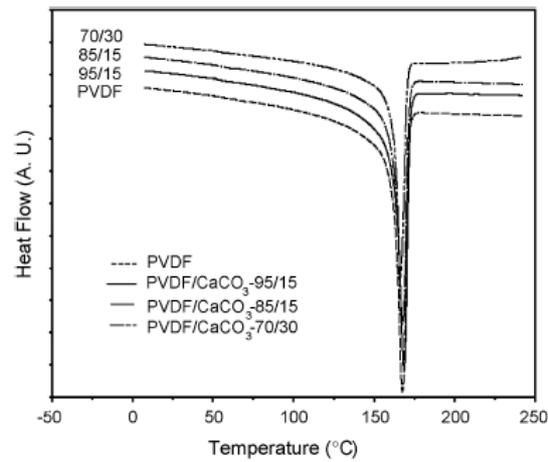


Figure 8 : Thermogrammes DSC du PVDF et de ses composites [8]

PVDF/CaCO ₃	$\Delta H_{\text{melting}}$ (J g ⁻¹)	χ (%) = $(\Delta H_m / W \Delta H_m^0) \times 100$	Melting temperature (°C)
100/00	32	35	168
95/05	33	38	167
85/15	35	45	167
70/30	26	41	166

Tableau 4 : Enthalpie de fusion ($\Delta H_{\text{melting}}$), taux de cristallinité (χ) et température de fusion de composites PVDF/CaCO₃ [8]

L'influence des charges CaCO_3 sur la stabilité thermique du PVDF a également été observée par analyse ATG. D'après les thermogrammes ATG représentés en Figure 9, les auteurs observent trois phénomènes. Tout d'abord, l'ajout de CaCO_3 , indépendamment de la quantité de charges, accroît la stabilité thermique du PVDF. En effet, les températures de début de dégradation du PVDF sont décalées vers les hautes températures pour les composites PVDF/ CaCO_3 (variation de $\approx 400^\circ\text{C}$ à 450°C). De plus, une légère perte de masse est observée entre 330°C et 450°C dans le cas des composites, celle-ci est liée à l'hydrophilie (perte d'eau physisorbée) du CaCO_3 . Enfin, l'examen de la masse résiduelle en fin d'analyse (500°C et 750°C), montre que la proportion de résidu dans le cas des composites n'est pas directement proportionnelle à la somme de la masse résiduelle observée pour le PVDF pur et la masse de la charge. Selon les auteurs [10], cela s'explique par une attaque chimique de la charge minérale par le HF libéré lors de la dégradation du polymère fluoré.

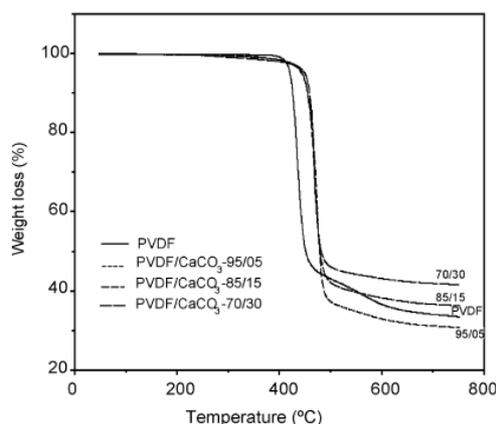


Figure 9 : Courbes ATG des composites PVDF/ CaCO_3 pour les compositions massiques suivantes :100/0 95/05, 85/15, 70/30 [8]

Les deux autres études portant sur les systèmes PVDF/ CaCO_3 , études menées par *Li et al* [11] ainsi que *Yan et al* [12] décrivent également, la formation de membranes poreuses. *Li et al* [11] se sont intéressés à la formation de membranes PVDF/ CaCO_3 / téréphtalate de dibutyle (DPB), en utilisant un PVDF SOLVAY (solef 1010) et des micro-charges CaCO_3 non traitées. Les composites ont été mis en œuvre par mélange en voie fondue (220°C , 6-8min). Le DPB est utilisé afin de créer au final une structure de film poreuse. Les auteurs ont étudié l'influence du CaCO_3 sur les propriétés mécaniques et sur la cristallinité du système PVDF/DBP.

Les auteurs ont tout d'abord observé que l'ajout de CaCO_3 a un effet négatif sur la résistance à la traction du matériau du fait du peu d'affinité entre le PVDF et cette charge (Figure 10).

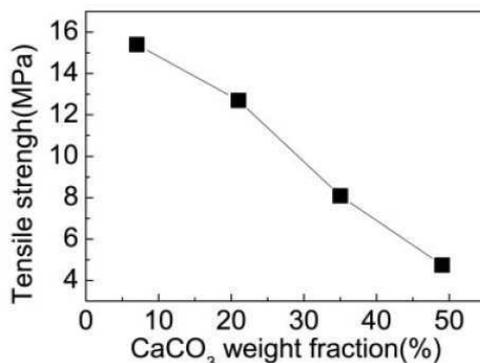


Figure 10 : Évolution de la résistance à la traction des composites PVDF/DPB/ CaCO_3 à différents taux de charges [11]

Par ailleurs, d'après les mesures DSC réalisées sur les échantillons en descente en température (de 220°C à 25°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$), les auteurs affirment que la cristallinité du mélange PVDF/DPB ne varie pas avec l'incorporation de CaCO_3 . La température de cristallisation du polymère est, quant à elle, décalée vers les basses températures, ce qui indique que ces charges ralentissent la cristallisation du PVDF (Tableau 5).

CaCO ₃ content (%)	ΔH_{mb} (J/g), PVDF blends	ΔH_{mp} (J/g), PVDF	Peak temperature ($^\circ\text{C}$)
7	38.23	60.68	134.60
21	31.44	64.16	131.40
35	22.21	63.46	126.70
49	12.99	61.86	122.55

Tableau 5 : Données thermiques mesurées par analyse DSC des composites PVDF/DPB/ CaCO_3 à différents taux de charges (% massique) [11]

Aucune étude ne traite de l'élaboration de membranes denses composites de type PVDF/ CaCO_3 . Or obtenir ce type de structure membranaire est nécessaire dans le cadre de l'amélioration des propriétés barrière du PVDF. Ceci sera donc un point original que nous aborderons dans la partie expérimentale.

D.1.3 - Les composites à base de PVDF et charges minérales

Du fait du peu de données relatives aux composites à base de PVDF et de charges carbonate de calcium, nous avons étendu nos recherches bibliographiques aux composites faisant appel à d'autres charges minérales. Nous avons recensé quelques études concernant l'élaboration de composites avec des charges telles que : des argiles [1, 13-17], SiO₂ [18, 19], TiO₂ [20, 21], Al₂O₃ [22, 23].

Les composites PVDF/montmorillonite (MMT) étant majoritairement représentés dans la littérature, l'essentiel des exemples consacrés à l'influence des charges sur les morphologies et propriétés du PVDF (telles que l'état de dispersion des charges, la stabilité thermique, la cristallinité) sera basé sur ces composites. Néanmoins nous sommes parfaitement conscients que la transposition directe des résultats obtenus avec ces charges à nos propres systèmes ne sera pas toujours possible ni évidente. Nous pourrions néanmoins tirer des enseignements et lignes conductrices de par ces études.

D.1.3.1 – Effets des charges sur les propriétés du matériau

i – Dispersion des charges dans le PVDF

En ce qui concerne les composites PVDF/montmorillonite, une étude menée par *Patro et al* [14], décrit l'influence du traitement de surface des argiles sur l'état de dispersion des charges dans le PVDF. Dans cette étude, les nanocomposites PVDF (Kynar)/ MMT (2 % en masse) ont été élaborés en voie fondu (miniextrudeuse, 210°C, 5min, 100tr/min). Quatre MMT ont été utilisées : l'une est non traitée (MMT-Na), les autres nommées C10A, C18P et CHDP sont des MMT traitées avec un ammonium quaternaire à base de longues chaînes alkyle et contenant, respectivement, une chaîne alkyle hydrogénée, un sel de phosphonium et un sel de pyridinium contenant tous de longues chaînes alkyles. Les traitements de surface des MMT sont réalisés par réaction d'échange cationique (capacité d'échange cationique : 1.2meq/g).

Les auteurs ont observé grâce à des analyses DRX que la morphologie est de type « intercalée » pour les MMT non traitées. Lorsque les MMT sont modifiées par un composé organique, l'état de dispersion est amélioré et ce quel que soit l'agent modifiant. En effet, les

charges sont exfoliées ou partiellement exfoliées au sein de la matrice polymère. Ceci a été confirmé par observation MET (Figure 11).

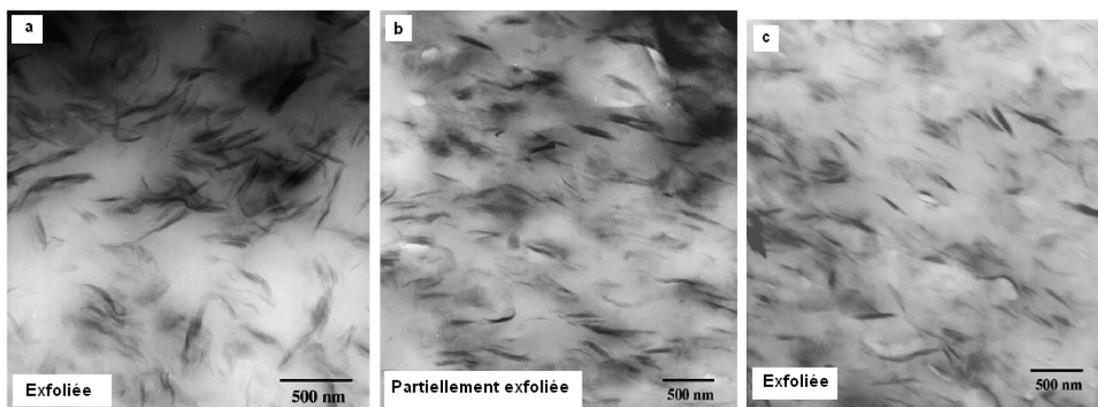


Figure 11 : Clichés MET des nanocomposites PVDF/MMT traitées (2% en masse) : (a) C10A, (b) C18P et (c) CHDP

D'autres travaux de la littérature conduisent aux mêmes conclusions. Ainsi une dispersion plus aboutie des argiles est généralement obtenue lorsque celles-ci sont modifiées avec un composé organique, et ce pour les modes d'élaboration voie fondu et voie solvant [1, 15, 24].

Cependant, le mode de mise en œuvre peut également avoir une influence sur l'état de dispersion des argiles dans le PVDF. Par exemple *Dillon et al* [1] ont montré une différence d'état de dispersion selon que les nanocomposites PVDF/MMT organophile sont préparés par procédé cast ou par co-précipitation. Pour ces deux procédés, les conditions initiales de mise en œuvre sont identiques : une solution de PVDF/DMF est mélangée avec une dispersion d'argiles dans le DMF. Cette dispersion d'argiles est préparée dans un bain à ultrasons à 30-40°C pendant 80 minutes.

Dans le cas du procédé cast, le film PVDF/MMT est formé par évaporation lente du solvant. Pour le procédé par co-précipitation, une quantité d'eau est ajoutée au mélange afin de précipiter le PVDF en présence de l'argile. Ainsi le composite se présente sous forme de poudre après filtration du précipité. Celle-ci est ensuite pressée afin d'obtenir un film dense.

Le procédé cast permet d'obtenir des composites dans lesquels les nanocharges d'argile sont en partie intercalées et exfoliées. Par le procédé en co-précipitation, les nanocharges d'argile sont exfoliées dans le PVDF, comme le montre l'absence de pic de diffraction aux petits

angles sur les spectres DRX de la Figure 12. La différence de morphologie du composite entre les deux modes de préparation du film, peut s'expliquer par la cinétique de formation de ce film. En effet, la cinétique d'évaporation lente du solvant lors de la fabrication des films par procédé Cast permet aux plaquettes d'argiles exfoliées de se regrouper pour conduire à une morphologie intercalée du composite.

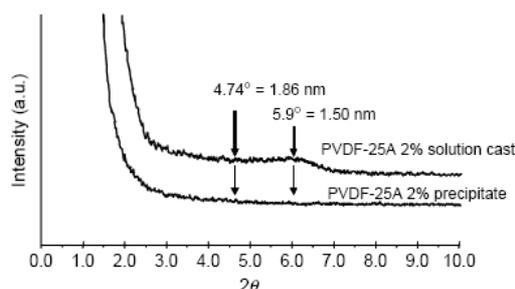


Figure 12 : Spectres DRX des films PVDF/argile (2% en masse) préparés par procédé cast ou coprécipitation. La présence d'un pic de diffraction a montré l'intercalation des feuillets dans la matrice polymère pour la voie cast [1]

Dans le cas des composites PVDF à base d'autres charges minérales telles que SiO_2 ou TiO_2 , aucune étude n'a été recensée sur l'état de dispersion de ces charges dans le PVDF et à fortiori, sur l'influence d'un traitement de surface pour améliorer les dispersions de ces charges dans le PVDF.

Ainsi, en conclusion de ces quelques exemples, le traitement de surface des argiles lamellaires est nécessaire afin d'obtenir une dispersion aboutie de ces charges dans le PVDF. Les traitements de surface avec de longues chaînes alkyles ont été les plus utilisés et ont montré leur efficacité. Ainsi dans notre cas et en se basant sur ces études, l'ajout d'un CCP modifié en surface avec une longue chaîne alkyle est une des voies qui pourra être envisagée.

ii– Effets sur la stabilité thermique du PVDF

Dans cette partie seront détaillées les quelques études recensées dans la littérature sur la stabilité thermique des composites PVDF/charges minérales recensées dans la littérature. La majorité de ces études ont été réalisées pour des composites PVDF/argile lamellaire.

Par exemple, une étude de *Pramoda et al* [25] a montré qu'un nanocomposite PVDF/MMT organophile chargé à 2% en masse avait une stabilité thermique plus élevée que le PVDF non chargé (PVDF Solef). Les auteurs ont observé que la stabilité thermique est

meilleure pour des composites PVDF/MMT à 2% en masse (411°C) en comparaison du PVDF pur (401°C) et du composite PVDF/MMT à 5% en masse (408°C). Les auteurs expliquent que dans le cas du composite moins chargé, la stabilité thermique est améliorée car l'état de dispersion des charges est bon (structure exfoliée), ce qui limite la mobilité des chaînes et améliore la stabilité thermique. Pour des composites plus chargés en montmorillonite, l'état de dispersion étant moins bon (structure intercalée), la stabilité thermique diminue.

L'étude menée par *Li et al* [13] sur la dégradation thermique de composites PVDF/MMT organophile (3% en masse), a montré, quant à elle, des effets inverses. En effet, les analyses ATG montrent que la stabilité thermique des matériaux diminue, en allant du PVDF au PVDF/MMT non traité et enfin au PVDF/MMT organophile (Figure 13). Dans cette étude, nous ne pouvons pas conclure quant au rôle de l'état de dispersion des charges car les auteurs n'ont pas donné de renseignements sur ce point.

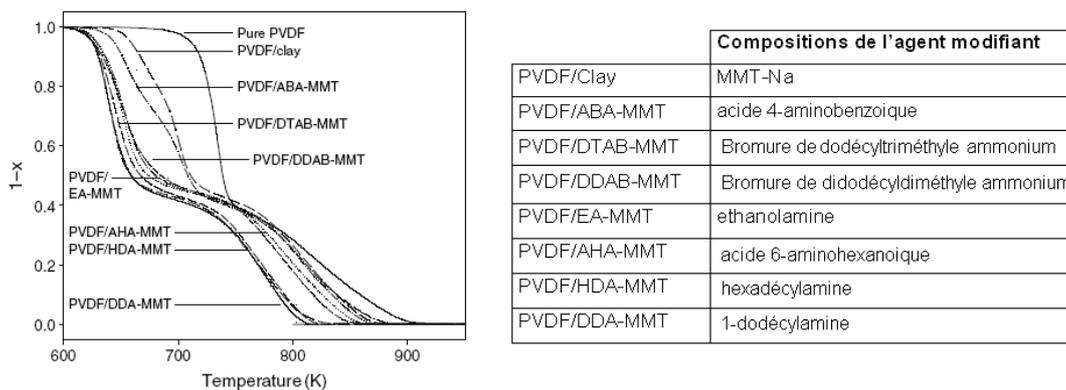


Figure 13 : Comportement thermique du PVDF et des composites PVDF/MMT pour lesquels la charge a été modifiée avec différents intercalants dont la nature est précisée dans le tableau récapitulatif [13]

Une étude réalisée sur des composites PVDF/SiO₂ chargés à 3% en masse, a montré l'effet du traitement de surface de la charge sur la stabilité thermique [18]. Les composites ont été réalisés par procédé cast (solvant :DMF). Trois types de SiO₂ ont été utilisés : une silice non traitée (DNS-0), une silice modifiée en surface par une molécule contenant une longue chaîne alkylamine (RNS-A), et une silice modifiée par une molécule contenant une longue chaîne alkyle (DNS-2).

D'après les mesures ATG, les auteurs observent qu'il n'y a pas d'évolution de la stabilité thermique avec l'incorporation de silice traitée par un groupe non polaire (chaîne alkyle).

L'ajout de la charge pure, ainsi que de silice modifiée par un groupe plus polaire (chaîne alkylamine) entraîne une augmentation de la température de dégradation du PVDF (de 400°C vers environ 450°C). Selon les auteurs, la présence de groupes polaires (amino ou hydroxyle) en surface de la silice contribue à améliorer son interaction avec le PVDF, ce qui va limiter la mobilité du polymère et améliorer sa stabilité thermique.

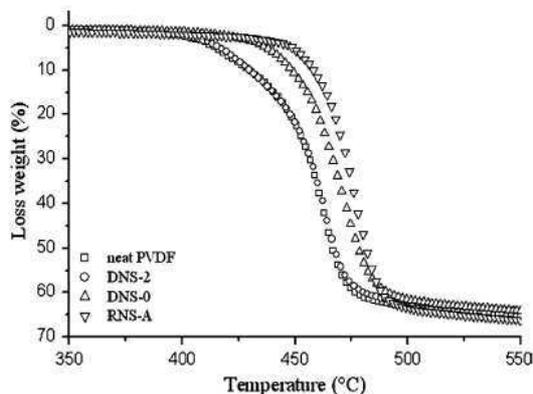


Figure 14 : Thermogrammes ATG du (□) PVDF et des composites PVDF/SiO₂ : (Δ) non traitée, (▽) traitée par une alkylamine et (○) traitée par un alkyle [18]

En conclusion de ces quelques exemples, la stabilité thermique du PVDF va dépendre de l'état de dispersion des charges au sein de la matrice mais aussi du type de traitement de surface appliquée à la charge. Il est à noter que ces deux facteurs peuvent dans certains cas être liés.

iii - Effets des charges sur la structure cristalline du PVDF

Plusieurs études ont été menées dans ce cadre, essentiellement sur les composites PVDF/argile lamellaire [16, 17, 26]. On recense néanmoins quelques études sur l'évolution de phase cristalline du PVDF en présence de silice [26, 37, 38].

Patro et al [14], ont étudié l'évolution de la morphologie cristalline du PVDF en fonction du type de montmorillonite incorporé. Ainsi ils ont observé, par analyses WAXD (Figure 16), que le PVDF après mise en œuvre en extrudeuse est de phase α , comme le montre la présence de pics de diffraction situés à $2\theta = 17.5^\circ$, 18.2° et 19.7° correspondant aux plans (100), (020), (110) de la maille cristalline α respectivement. L'ajout de MMT non modifiée n'entraîne pas de modification de la structure cristalline du PVDF. Cependant lorsque la MMT est organophile, un mélange de phase α et β apparaît. Ainsi, sur les spectres

WAXD présentés en Figure 15, les pics relatifs à la phase α disparaissent au profit de ceux de la phase β (angle $2\theta = 26.3^\circ$ correspondant aux plans (100), (200)) [27]. Ainsi l'ajout de MMT modifiée contribue à la formation de phase β .

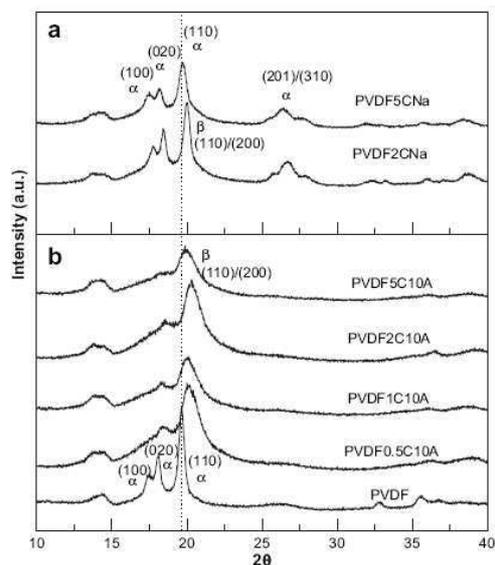


Figure 15 : Spectres WAXD : (a) nanocomposite PVDF/MMT non traitée (CNa) chargé à 2% et 5% en masse ; (b) PVDF et nanocomposite PVDF/MMT organophile (C10A) chargé à 0.5%, 1%, 2% et 5% en masse [14]

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'évolution de phase cristalline du PVDF en présence d'argile : l'état de dispersion des charges, les interactions entre la charge et le polymère ainsi que la nature de la charge.

Par exemple, *Song et al* [16], ont expliqué le changement de phase cristalline du PVDF de la façon suivante : la présence de MMT organophile, qui est un agent nucléant, va entraîner la formation d'un nombre plus important de cristaux. Cependant du fait du confinement des chaînes polymères, ceux-ci seront plus petits et posséderont plus de défauts. Le passage du PVDF de phase α à β , peut s'expliquer par cette nucléation hétérogène.

D'autres études réalisées sur les composites PVDF/MMT corroborent ces conclusions que ce soit pour des nanocomposites élaborés en voie fondu ou solvant [1, 25, 28]. De plus, *Dillon et al* [1], ont montré également que le changement de morphologie cristalline du PVDF de la phase α à β lors de l'ajout de MMT était indépendant du type de MMT organophile choisi et du taux de charges.

Deux études menées sur l'élaboration et la caractérisation de composites PVDF/SiO₂, ont également mis en évidence l'influence de cette charge sur la morphologie cristalline du PVDF [19, 29]. Pour ces deux études, les charges sont créées in-situ au sein de la matrice polymère, par l'ajout d'un précurseur de silice (TEOS) lors de l'élaboration du composite par voie solvant. Dans les deux cas, les auteurs ont montré que la présence de SiO₂, quelle que soit sa quantité, n'entraînait pas de modification de la phase cristalline du PVDF. Ainsi le PVDF mis en œuvre est de phase α et n'évolue pas avec la formation de SiO₂ au sein du matériau.

L'étude de l'influence de l'incorporation de charges de silice préformées ayant subi différents traitements de surface (DNS-0, RNS-A et DNS-2 : décrites dans le paragraphe précédent D.1.3.1ii, p 239) sur la morphologie cristalline du PVDF a également fait l'objet de travaux [18]. Les composites PVDF/SiO₂ sont réalisés en voie solvant. Les auteurs ont montré par analyse infrarouge, que le PVDF est majoritairement de phase β après sa mise en œuvre. L'ajout de silice non traitée ou modifiée par des chaînes alkyle n'entraîne pas de changement de morphologie cristalline (DNS-0 et DNS-2). L'ajout de silice traitée par un alkylamine entraîne, quant à lui, un changement de phase cristalline du PVDF. Ainsi la phase prédominante dans cet échantillon devient la phase α .

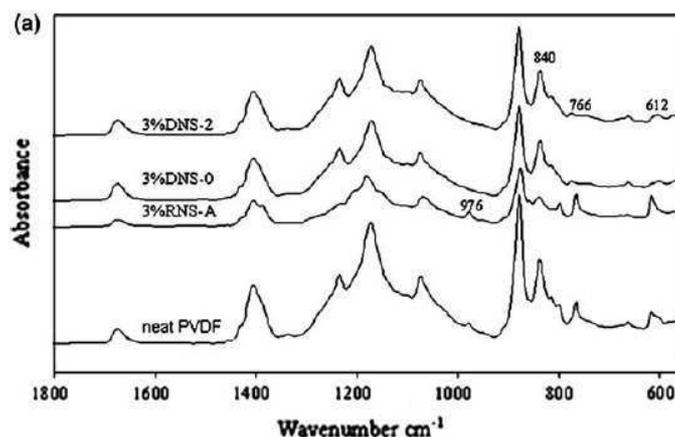


Figure 16 : Spectres FTIR du PVDF pur et des composites (bandes d'absorbances à 764 et 976 cm⁻¹ caractéristiques de la phase α et bande d'absorbance à 840 cm⁻¹ caractéristique de la phase β) [18]

En conclusion, l'influence des charges sur la morphologie cristalline du PVDF dépend de plusieurs paramètres comme le mode de mise en œuvre du composite, le type de charges minérales utilisé, et également le type de traitement de surface appliqué à la charge.

iv- Effet sur la cristallinité du PVDF

Dans le cas des composites PVDF/argile lamellaire, les auteurs s'accordent tous sur l'influence des MMT sur la cristallinité du PVDF et ce, indépendamment du mode de mise en œuvre.

En effet, dans l'étude de *Pramoda et al* [25], l'observation des données thermiques par analyses DSC, des nanocomposites PVDF/MMT organophile (PVDF-C2), montre que la température de cristallisation (mesurée en condition non isotherme et en descente en température) et la température de fusion (mesurée en montée en température) sont supérieures d'environ 10°C à celles du PVDF seul (Figure 17). L'augmentation de ces températures est attribuée au changement de phase cristalline du PVDF. En effet, ces auteurs attribuent l'épaulement du pic de fusion observé à 180°C à la phase β en s'appuyant sur l'identification de la présence de cette phase dans le matériau grâce aux analyses DRX.

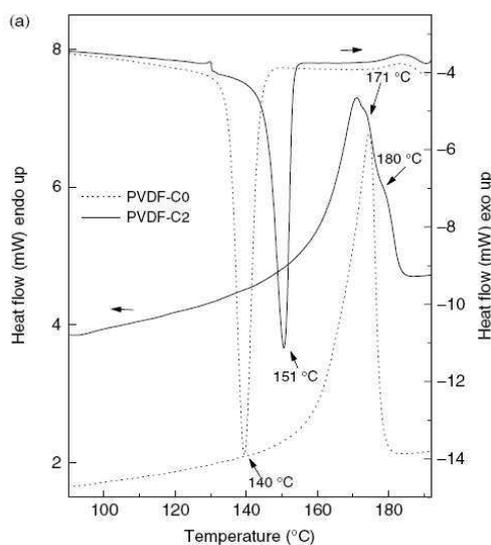


Figure 17 : Thermogrammes DSC du PVDF (PVDF-C0) et du nanocomposite PVDF/MMT organophile à 2% en masse (PVDF-C2) [25]

Le Tableau 6 illustre la variation de température de cristallisation et de fusion du PVDF en fonction de la quantité de MMT ajoutée. On observe également une diminution de la cristallinité en présence de ces charges.

Code	T_m (°C)	T_c (°C)	Crystallinity (%)
P	173.6	141.4	46.9
PC1.5	178.1	151.6	45.4
PC3	178.6	151.7	42.8
PC5	180.7	152.0	38.3
PC7	181.1	151.2	38.3

Tableau 6 : Température de fusion (T_m), température de cristallisation (T_c) et taux de cristallinité des composites PVDF/MMT en fonction du taux de charge en % massique (1,5 à 7%) [25]

De la même manière, une étude de *Dillon et al* [1] a montré que l'ajout de MMT entraînait une légère diminution de la cristallinité du PVDF (de 38% à 31%). La diminution de cristallinité est indépendante, selon eux, du type de traitement de surface de la MMT (cloisite 15A ou 25A : deux ammoniums quaternaires possédant une chaîne alkyle), de la quantité de charges ajoutée et de la morphologie de la charge (Tableau 7).

	Crystallization exotherm data					Melting endotherm data		
	% Nanoclay	Peak (°C)	Onset (°C)	ΔH_{fus} (J/g)	% Crystallinity	Onset (°C)	Peak (°C)	ΔH_{fus} (J/g)
Sol'n cast film	0% Nanoclay	123	128	39.1	38	147	153	42.1
	2% 25A	139	142	35.6	35	153	164	39.6
Precipitate	0% Nanoclay	123	126	38.1	37	148	154	41.3
	1% 15A	138	142	32.3	31	156	164	42.8
	2% 15A	140	143	35.0	34	151	164	40.2
	3% 15A	137	141	32.6	32	156	165	41.7
	4% 15A	136	141	34.2	33	155	164	42.6
	6% 15A	140	144	37.5	36	151	164	40.1
	1% 25A	140	144	32.3	31	152	166	41.1
	2% 25A	137	141	34.0	33	155	164	45.3
	3% 25A	140	143	36.2	35	151	164	52.5
	4% 25A	135	142	34.8	34	156	163	46.3
6% 25A	134	141	35.1	34	156	163	47.9	
Hot-pressed	0% Nanoclay	122	125	39.5	38	147	153	48.4
PPT film	4% 15A	137	142	33.3	32	155	164	42.1

Tableau 7 : Données thermiques et taux de cristallinité du PVDF (0% nanoclay) et des nanocomposites PVDF/MMT organophile en fonction du type de MMT organophile et du mode de préparation [1]

Song et al [16] ont, par ailleurs, observé une diminution de la taille de cristaux de PVDF en présence de MMT. C'est le confinement des chaînes polymères ainsi qu'une réduction de leurs mobilités qui engendrerait la formation de cristaux plus petits et moins parfaits, ce qui entraînerait une diminution du taux de cristallinité. D'après la Figure 18, on observe que ce phénomène est d'autant plus important que le taux de charges augmente.

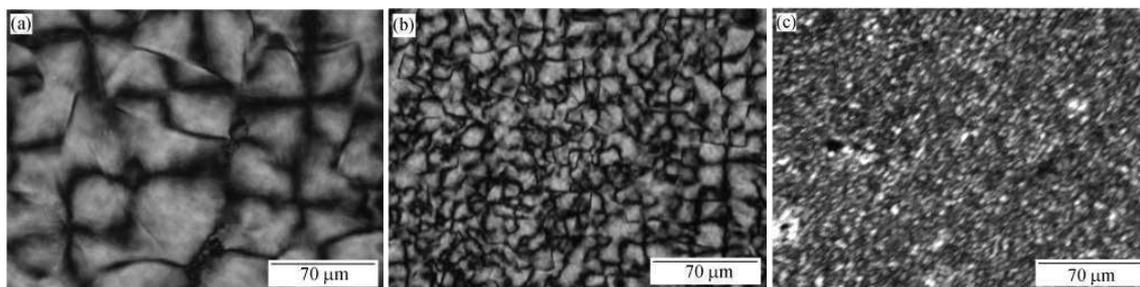


Figure 18 : Clichés de microscopie optique (a) du PVDF et des nanocomposites PVDF/MMT organophiles (b) à 4% en masse et (c) 7% en masse [16]

L'étude réalisée par *Song R. et al* [18] sur les composites PVDF/SiO₂ ayant subi différents traitements de surface, montre la même évolution de la morphologie cristalline du PVDF que dans le cas des composites à base d'argile lamellaire. En effet, d'une part les auteurs ont remarqué une diminution de la taille des sphérolites en présence de SiO₂. Ceci signifie que cette charge limite la croissance des cristaux de PVDF. De plus, les auteurs ont observé que ce phénomène est plus marqué lorsque la silice est traitée par une alkylamine (Figure 19). D'autre part, l'ajout de silice entraîne une augmentation de la température de cristallisation (en condition non isotherme, en descente en température à 10°C/min), ce qui implique que cette charge favorise le démarrage de la cristallisation du PVDF. Le taux de cristallinité est, là encore, inférieur en présence de 3% en masse de ces silices (Tableau 8). Les auteurs observent également que le type de traitement de surface de la silice n'a pas d'influence importante sur la cristallisation du PVDF.

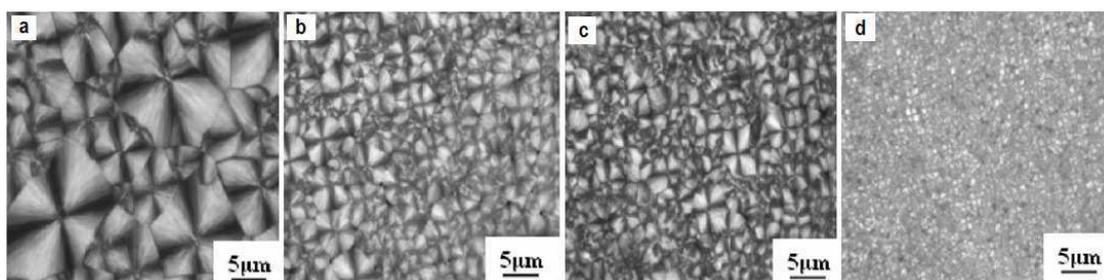


Figure 19 : Clichés de microscopie optique (a) du PVDF et des composites PVDF/SiO₂ (3% en masse) avec (b) une silice non traitée, (c) une silice modifiée par des chaînes alkyle et (d) une silice modifiée par une alkylamine

	Neat PVDF	DNS-0	DNS-2	RNS-A
T_c (°C)	130	133	132	132
T_m (°C)	164	165	165	165
ΔH_f^d (J/g)	38.77	36.20	37.28	35.68
χ_c^d (%)	38.2	35.7	36.7	35.2

Tableau 8 : Température de fusion (T_m), température de cristallisation (T_c) et taux de cristallinité des composites PVDF/SiO₂ en fonction du traitement de surface (DNS-0 : SiO₂ non traitée ; DNS-2 : SiO₂ traitée par une chaîne alkyle et RNS-A : SiO₂ traitée par une alkylamine)

En conclusion de ces études bibliographiques, nous avons observé que, de manière générale, l'ajout de charges minérales dans le PVDF favorise la cristallisation du polymère mais limite son taux de cristallinité final. La diminution du taux de cristallinité observée reste toutefois généralement assez faible, de l'ordre de 5% environ. Il n'existe, à notre connaissance, aucune étude traitant de l'effet du carbonate de calcium sur la morphologie cristalline et la cristallinité du PVDF. Il sera donc intéressant de développer ces travaux et de positionner la charge carbonate de calcium par rapport aux autres charges les plus souvent associées au PVDF.

La dernière partie de cette étude bibliographie spécifique au PVDF, sera consacrée aux systèmes PVDF/PMMA. En effet ces mélanges présentant la spécificité d'être miscibles ont été assez largement étudiés dans la littérature et certains auteurs se sont intéressés à l'effet de l'ajout du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans des composites PVDF/charges minérales. Notre étude bibliographique sur ces systèmes aura pour objet de pouvoir nous guider dans nos travaux. Ainsi elle va nous permettre de définir les paramètres qui nous aideront à caractériser nos mélanges, définir les mélanges les plus adaptés en termes de composition massique et de masse molaire du PMMA pour l'application composite visée, et montrer l'impact de charges minérales sur la morphologie et les propriétés des composites à matrice PVDF/PMMA.

D.1.4 - PMMA : influence sur le PVDF et les composites PVDF/charges minérales

Le PVDF affiche de bonnes propriétés comme la stabilité thermique, une certaine résistance aux UV et de bonnes propriétés mécaniques. Cependant du fait de son coût élevé, il est souvent utilisé en mélange avec d'autres polymères. Le mélange de polymères le plus

souvent rencontré dans la littérature est le mélange PVDF/PMMA qui conduit à de bonnes propriétés optiques, mécaniques (dureté) et de résistance chimique [30, 30-32].

Différentes études ont montré que la phase amorphe du PVDF et le PMMA (polymère amorphe) sont miscibles. Cette miscibilité est liée aux interactions pouvant se créer entre l'oxygène des groupes carbonyles du PMMA et l'hydrogène du PVDF [33, 34].

Les techniques utilisées pour étudier la miscibilité des polymères sont la spectroscopie infrarouge, la DSC ou encore la DRX [35-37]. L'évolution de la température de transition vitreuse peut en effet être une preuve de miscibilité totale ou partielle. En effet, lorsque deux polymères sont non miscibles, deux T_g sont en théorie visibles, chacune correspondant à la T_g des polymères purs constituant le mélange. Si les deux polymères sont miscibles, la T_g du composé majoritaire du mélange, sera décalée du fait de la présence en son sein des chaînes macromoléculaires du second composé. Ainsi, comme le montre la Figure 20, l'ajout de PMMA dans le PVDF entraîne généralement une augmentation de la transition vitreuse, la T_g du PMMA étant de 110°C [34].

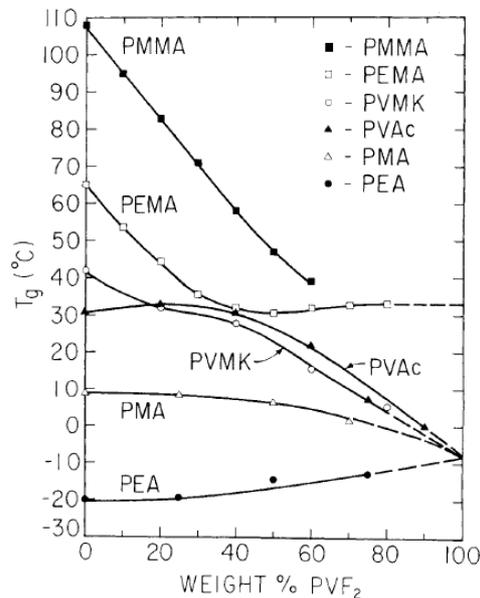


Figure 20 : Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction massique en PVDF pour différents mélanges de polymères [34]

Fan et al [38] ont également étudié l'évolution de la température de transition vitreuse d'un PVDF avec l'ajout de PMMA. La Figure 21 présente l'évolution de la T_g en fonction de la composition du mélange.

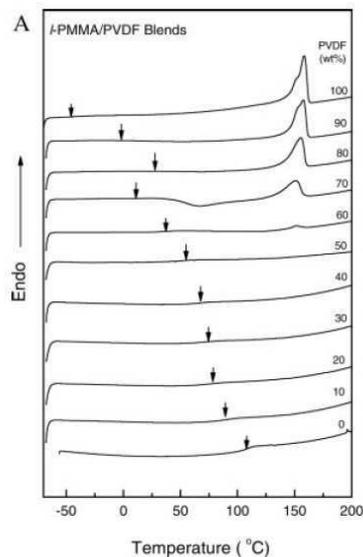


Figure 21 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du mélange PVDF/PMMA [38]

Une diminution des températures de fusion et cristallisation du PVDF est également observée pour les mélanges. Cette diminution dépend de la fraction massique de PMMA dans le mélange PVDF/PMMA. La présence de PMMA peut conduire aussi à diminution du taux de cristallinité du PVDF (Figure 22), comme le montre l'étude de *Schneider et al* [30]. Pour des taux importants de PMMA, la cristallisation du PVDF n'a pas lieu. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 21, pour des teneurs en PMMA supérieures à 30%, aucun de pic de fusion n'est visible.

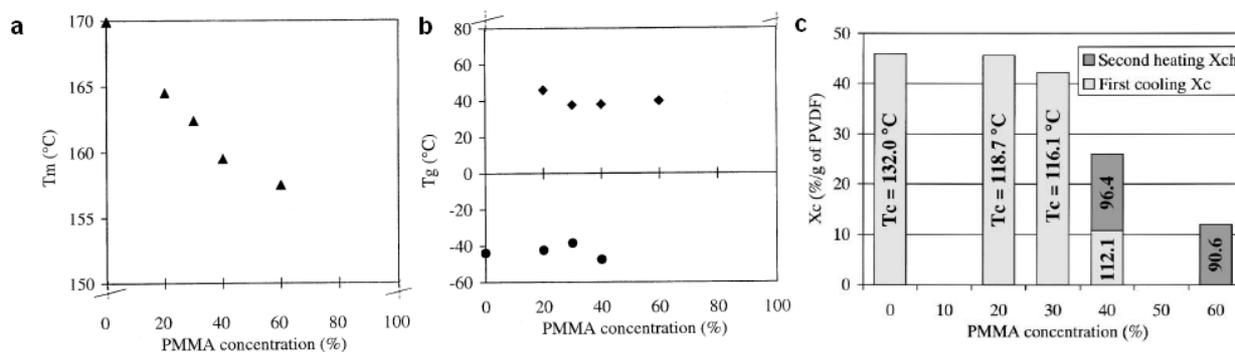


Figure 22 : Évolution en fonction de la fraction massique de PMMA dans les mélanges PVDF/PMMA de (a) la température de fusion, (b) la température de transition vitreuse (T_g basse et T_g haute du PVDF) et (c) du taux de cristallinité [30]

Une autre étude de *Lin et al* [39], a également montré l'évolution de la température de fusion et du taux de cristallinité en fonction de la quantité de PMMA pour des composites PVDF/PMMA élaborés en voie solvant (Figure 23 et Tableau 9).

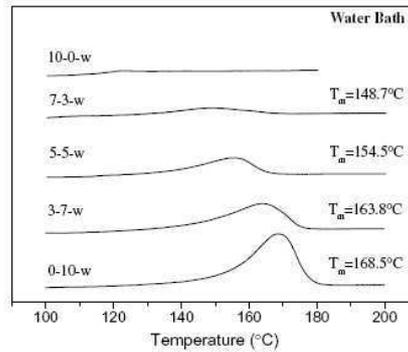


Figure 23 : Thermogrammes DSC des membranes de PMMA/PVDF pour différentes compositions massiques (10-0 ; 7-3 ; 5-5 ; 3-7 ; 0-10)

Melting temperature and crystallinity of PVDF and PMMA/PVDF membranes

Code	T_m (°C)	ΔH_f (membrane) (J/g)	ΔH_f (PVDF) (J/g)	Crystallinity (PVDF)	Tensile strength (g/mm ²)	Elongation (l/l_0) (%)
0-10-w	168.5	57.05	57.05	0.54	180.3	5.46
3-7-w	163.8	33.08	47.26	0.45	227.0	4.51
5-5-w	154.5	19.97	39.94	0.38	234.4	3.12
7-3-w	148.7	8.80	29.33	0.28	473.0	2.23

Tableau 9 : Données thermiques des membranes PMMA/PVDF pour différentes compositions massiques

Après avoir montré l'influence de l'introduction de PMMA sur la morphologie et les transitions caractéristiques du PVDF, nous allons aborder l'analyse des principales études recensées sur les composites PVDF/PMMA/charges minérales [29, 40, 41] et montrer l'intérêt d'ajouter du PMMA dans les composites.

Ainsi, *Moussaïf et al* [40] ont mené une étude sur l'utilisation du PMMA dans un mélange PVDF/montmorillonite. Ils ont montré que l'ajout de 5% en masse de PMMA ($M_w = 60000$ g/mol) dans le composite PVDF/MMT organophile (5% en masse également) contribuait à une nette amélioration de la dispersion des charges (Figure 24). Le composite est préparé selon deux modes de mise en œuvre : soit en une étape en mélangeant le PMMA, le PVDF et les MMT en extrudeuse (230°C, 10 min, 80tr/min), soit en deux étapes, en réalisant d'abord un mélange de PMMA et MMT (masterbatch), puis en extrudant ce mélange avec le PVDF. Les auteurs ont montré qu'aucune différence de morphologie des composites n'est observée selon les deux voies de mise en œuvre.

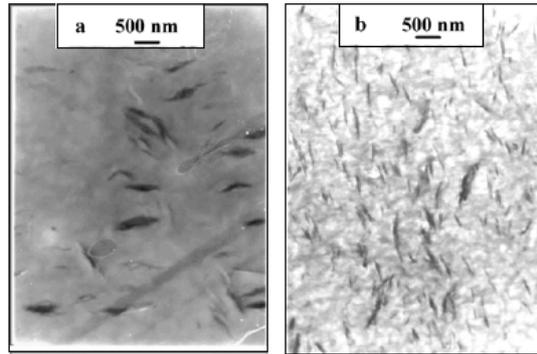


Figure 24 : Clichés TEM des nanocomposites a) PVDF/MMT organophile (95/5% en poids) et b) PVDF/PMMA/MMT organophile (90/5/5% en poids) [40]

L'étude menée par *Li et al* [41], s'est attachée à la caractérisation de films PVDF/PMMA (7 :3)/TiO₂ pour une variation de composition massique de charges allant de 0 à 10%. Ces composites ont été réalisés en extrudeuse (extrudeuse monovis) à une vitesse de 30tr/min et 240°C. Les auteurs expliquent que le choix des proportions PVDF/PMMA (7 :3) a été fait en raison des propriétés physiques et optiques améliorées des mélanges à cette proportion. Les observations microscopiques des composites ont montré que les charges TiO₂ sont dispersées de façon homogène dans la matrice polymère pour un pourcentage massique de charges allant de 2 à 5%. Pour une quantité de TiO₂ de 10% en masse, la présence d'agrégats est observée.

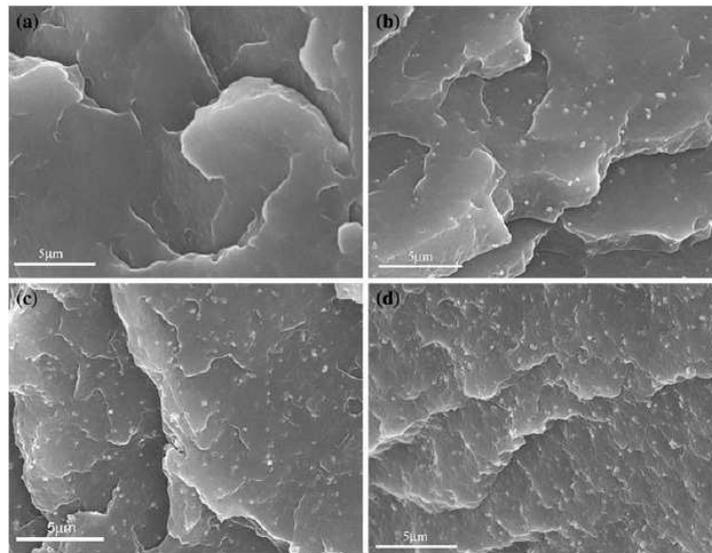


Figure 25 : Clichés MEB des films de (a) PVDF/PMMA et PVDF/PMMA/TiO₂ chargé à (b) 2%, (c) 5% et (d) 10% en masse [41]

Les propriétés thermiques et cristallines de ces films ont été étudiées. Les auteurs ont montré une augmentation du taux de cristallinité pour un composite contenant 2% en masse de TiO₂, suivie d'une diminution de celle-ci lorsque la quantité de charges est plus élevée. La présence de cette charge ne modifie pas de façon significative les températures de fusion et cristallisation du mélange PVDF/PMMA (Tableau 10).

Samples	T_m^I (°C)	ΔH_m^I (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	T_m^{II} (°C)
PVDF/PMMA	155.22	26.08	35.65	124.46	154.81
2 wt% TiO ₂	154.59	28.12	38.44	124.41	154.57
5 wt% TiO ₂	154.62	26.17	35.78	122.48	154.12
10 wt% TiO ₂	155.50	24.66	33.71	126.54	155.42

T_m Melting temperature, T_c Crystalline temperature, ^I The first heating, ^{II} The second heating

Tableau 10 : Température de fusion (T_m), de cristallisation (T_c) et taux de cristallinité (X_c) des mélanges PVDF/PMMA contenant 0 à 10% en masse de TiO₂ [41]

L'étude menée par *Park et al* [29] sur les composites PVDF/PMMA/SiO₂ est essentiellement basée sur l'évolution de la morphologie cristalline du PVDF en présence de PMMA et de SiO₂ et en fonction du mode d'élaboration des composites. Ils ont choisi trois méthodes d'élaboration l'une par voie solvant où la silice est formée in-situ par la méthode sol-gel dans une solution de PVDF/PMMA. La deuxième voie d'élaboration consiste en un mélange en une seule étape des trois composants dans une solution de solvant (DMAc). La troisième voie consiste à mélanger une solution de PVDF avec une solution de PMMA/SiO₂. Les auteurs ont montré que l'ajout de silice quelle que soit la quantité n'influçait pas la morphologie cristalline du PVDF qui est de phase α par cette voie de mise en œuvre. L'ajout de PMMA entraîne par contre une modification de la phase cristalline avec l'apparition d'un mélange des phases α et γ . Les auteurs ont fait ces observations par analyses Infrarouge des échantillons. Ces analyses permettent également de mettre en évidence qu'en fonction du mode de préparation des composites, les phases cristallines du PVDF sont différentes (α et γ pour la voie 1 et majoritairement γ pour les voies 2 et 3).

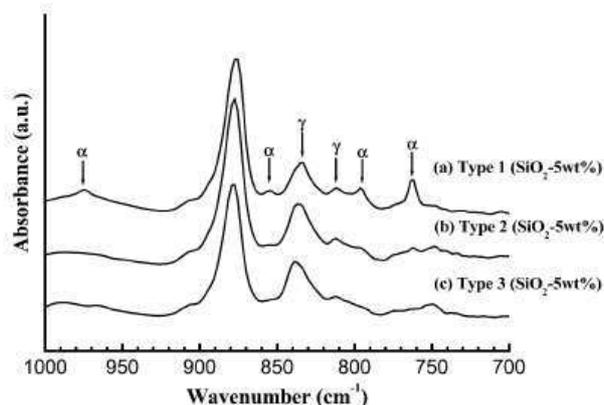


Figure 26 : Spectres FTIR des composites PVDF/PMMA/SiO₂ (5% en masse) en fonction du mode de préparation ($\alpha = 975, 855, 766 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma = 835, 815 \text{ cm}^{-1}$)

Après l'analyse de l'ensemble des études présentées portant sur les mélanges PVDF/PMMA et les composites préparés à partir de ce type de matrice, nous voyons qu'il sera intéressant d'observer l'influence du PMMA sur l'état de dispersion des charges mais également sur les propriétés finales de systèmes PVDF/CaCO₃. L'objectif étant de trouver une quantité optimale de PMMA contribuant à l'amélioration de la dispersion du CaCO₃ et altérant peu la cristallinité du PVDF.

D.1.5 - Conclusion

Cette étude bibliographique a montré qu'il existait peu d'études sur les composites PVDF/CaCO₃ et qu'aucune d'entre elles n'a été axée sur la recherche d'amélioration des propriétés barrière des composites. Ainsi, nous nous sommes basés sur des études de systèmes différents par la nature des charges afin d'évaluer les paramètres importants à prendre en considération pour une telle réalisation.

Nous avons ainsi pu dégager plusieurs conclusions. D'abord les différentes études montrent l'importance du traitement de surface sur l'état de dispersion des charges ainsi que sur la stabilité thermique des composites. En effet, nous avons vu l'efficacité d'utiliser un traitement de surface basé sur l'utilisation d'une longue chaîne alkyle dans le cas des composites PVDF/MMT.

De plus, l'ajout de charges dans le PVDF favorise la cristallisation du polymère mais en contrepartie diminue son taux de cristallinité final. Il sera intéressant donc d'observer l'influence de la présence de CaCO₃ sur ces propriétés cristallines.

Enfin, nous avons vu au travers de quelques exemples, l'intérêt d'utiliser un PMMA afin d'améliorer la dispersion des charges dans le PVDF. Il sera important, cependant, de bien caractériser les nouvelles matrices PVDF/PMMA et d'évaluer une éventuelle dégradation des propriétés de transport de ces matrices. En effet, le PVDF étant un matériau présentant des caractéristiques barrières aux gaz assez intéressantes, comme l'ont montré les quelques études à ce sujet. Il sera important de ne pas trop les modifier par incorporation d'un second polymère, et ce d'autant plus que ce second polymère pourra conduire à modifier le taux de cristallinité de la matrice.

Ainsi, dans le cas de notre étude, le challenge va être de réaliser un film dense d'un composite PVDF/CaCO₃ présentant des propriétés barrière aux gaz améliorées. Le traitement de surface des charges, l'ajout de PMMA, ainsi qu'un contrôle de la morphologie cristalline de la matrice seront les trois grands axes sur lesquels nous avons orientés notre étude.

D.2 - Partie expérimentale

L'étude bibliographique a montré que l'élaboration de nanocomposites à base de PVDF et de carbonate de calcium précipité, ayant des propriétés barrière améliorées, est un défi. Ainsi, la partie suivante détaille l'étude réalisée sur l'élaboration de composites PVDF/CCP contenant 10% en masse de charges. Ces composites ont été élaborés en voie fondu et nous avons étudié les systèmes PVDF/CCP suivants : PVDF/CCP non traité (CCP-NT) utilisé comme référence, PVDF/CCP enrobé stéarine (CCP-S, charge standard de SOLVAY), PVDF/CCP modifié alcoxy silane (CCP-F et CCP-A : CCP modifiés, respectivement, par un alcoxy silane fluoré et un alcoxy silane contenant une longue chaîne alkyle).

D.2.1 – Elaboration des films références et des composites PVDF/CCP

D.2.1.1 - Choix de la matrice PVDF pour l'élaboration des composites

Les conditions opératoires de l'élaboration des composites en voie fondu ont été choisies d'après les données trouvées dans la littérature et fixées après des études préalables réalisées au laboratoire [14]. Ainsi les matériaux ont été mis en œuvre dans les conditions suivantes : en miniextrudeuse bi-vis à une température de 200°C, pour un temps de mélange de 3 minutes à 150 tr/min sous atmosphère inerte. Un séchage au préalable des matières premières est effectué dans une étuve sous vide à 50°C pendant une nuit.

Deux grades de PVDF ont été testés. Il s'agit des PVDF solef 1008 et 1010, respectivement de faible et moyenne viscosité (chapitre B.1.2.2). Comme nous l'avons vu dans le chapitre A de ce mémoire, la viscosité du milieu peut avoir une incidence sur l'état de dispersion des charges. Ceci, en particulier, a déjà été montré au laboratoire sur des composites PP/CaCO₃. Il est donc intéressant de vérifier si ceci s'applique également aux composites PVDF/CaCO₃. Les premières comparaisons entre les composites PVDF/CCP-S (à 10% en masse) réalisées avec un PVDF 1008 et un PVDF 1010, ont montré une présence moins importante d'agrégats dans la matrice de plus grande viscosité (Figure 27) et par conséquent une densité plus importante d'entités dispersées de faibles tailles. Dans la suite de cette étude, tous les composites ont donc été élaborés à partir du PVDF solef 1010.

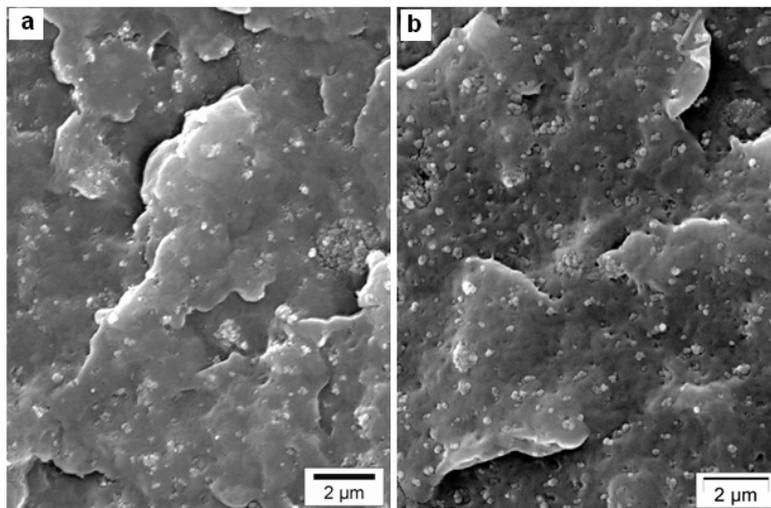


Figure 27 : Clichés MEB : comparaison des composites PVDF/CCP-S à base de (a) PVDF solef 1008 et (b) PVDF solef 1010

D.2.1.2 - Aspect des films références et des composites PVDF/CCP-NT et PVDF/CCP-S après élaboration

Des films références et des composites à base de CCP non traité et enrobé stéarine ont été mis en œuvre en suivant le mode opératoire précisé au paragraphe D.2.1.1. Ces deux charges ont été choisies car l'une va servir de référence (CCP-NT) et l'autre charge possède une longue chaîne alkyle en surface (acide stéarique). De plus, cette dernière semble intéressante car sur la base de la bibliographie, les charges modifiées en surface par des chaînes alkyle se dispersent mieux dans la matrice PVDF.

Ces premiers essais ont permis d'évaluer visuellement l'effet de l'ajout de CaCO_3 modifié ou non sur la stabilité thermique du PVDF. En effet lors de l'extrusion, pour des températures comprises en 200°C et 300°C , une réaction de déhydrofluoration du PVDF peut se produire [42]. Il s'agit en fait de la formation de fluorure d'hydrogène (HF), qui entraîne la formation de doubles liaisons, de scissions de chaînes ou encore de réticulation du PVDF comme le montre le schéma réactionnel présenté en Figure 28.

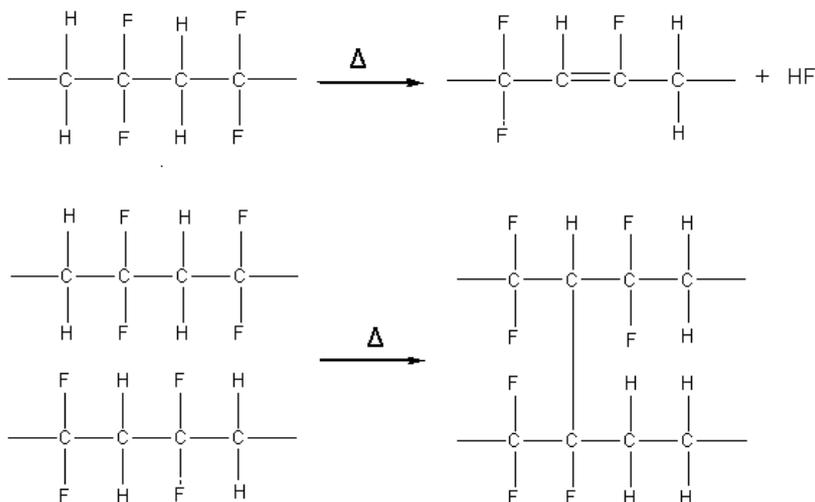


Figure 28 : Réactions possibles de dégradation du PVDF sous l'action de la température

Dans le cas présent, en sortie d'extrudeuse, les composites PVDF/CCP ont une coloration brune plus ou moins marquée selon le type de CCP utilisé alors que le PVDF pur extrudé ne présente aucune coloration. Cette coloration peut être le témoin de la dégradation du PVDF pendant l'extrusion en présence des CCP (Figure 29).

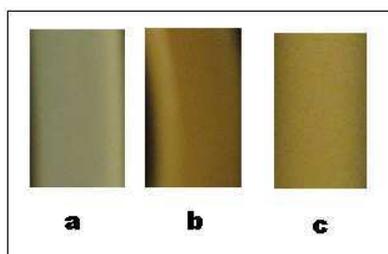


Figure 29 : Photographies des composites après mise en œuvre en miniextrudeuse : a) PVDF (échantillon transparent), b) PVDF/CCP-NT, c) PVDF/CCP-S

Cette modification de coloration en présence de charges pourrait être due à un effet catalytique, sur la dégradation du PVDF, des charges ou de certains groupements en surface de ces charges. Par ailleurs, nous avons pu remarquer que cette coloration est atténuée lorsque le CCP utilisé a été traité en surface. Cela semble confirmer que la dégradation du PVDF intervient directement par contact du PVDF avec la surface du CCP.

Afin de vérifier si la dégradation du PVDF entraîne des coupures de chaînes et par conséquent une diminution de la masse molaire du polymère, une analyse en chromatographie

d'exclusion stérique a été réalisée dans le DMF à 70°C. Les échantillons sont également dissous dans le DMF puis filtrés avant l'analyse. Les résultats des analyses obtenus pour le granulé de PVDF et les échantillons composites extrudés sont résumés dans le Tableau 11 :

Échantillon	Mn(g/mol)
PVDF granulé	200000
PVDF extrudé	190000
PVDF/CCP-NT	200000
PVDF/CCP- stéarine	200000

Tableau 11 : Masse molaire moyenne en nombre (g/mol) du PVDF dans les composites réalisés avec les charges CCP-NT et CCP-S. Comparaison avec les masses molaires moyennes en nombre du PVDF avant et après extrusion

On n'observe pas de diminution de la masse molaire moyenne en nombre des composites présentant la coloration brune. On peut donc en déduire que la dégradation du PVDF n'entraîne pas de rupture de chaînes en nombre important.

De plus, une comparaison par RMN ^1H a été réalisée pour l'échantillon composite de PVDF/CCP-NT, matériau qui présente la coloration la plus marquée, avec un échantillon de PVDF pur, afin de voir si la dégradation du PVDF entraîne une modification de la structure chimique du polymère, par exemple avec l'apparition de doubles liaisons ou de pontages de chaînes (Figure 30).

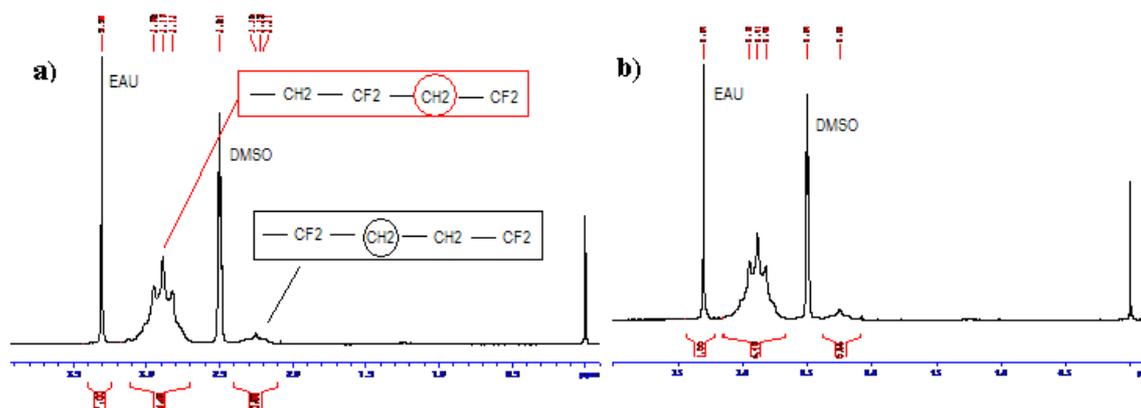


Figure 30 : Spectre RMN ^1H de a) PVDF non extrudé, b) composite PVDF/CCP-NT (solvant DMSO, 25°C)

Ces deux spectres sont similaires. On retrouve les résonances des protons CH₂ des enchaînements tête-queue et queue-queue des motifs fluorure de vinylidène à respectivement,

3,0ppm et 2,3ppm. Aucun autre signal issu de la résonance des protons provenant d'une double liaison ou d'un pontage de chaînes, liée à un changement de structure chimique du PVDF, n'est observé.

Pour conclure, la dégradation du PVDF, malgré la coloration engendrée, est très limitée car aucune évolution de la masse molaire ni de modification de la structure chimique du PVDF n'est observée. Toutefois, nous avons accordé, un intérêt à l'observation de cette coloration, en évaluant l'influence du traitement de surface des CCP sur l'évolution cette caractéristique.

D.2.2 - Etude des composites pour différents traitements de surface des charges : influence sur les propriétés finales du matériau

L'influence du traitement de surface des CCP, sur l'état de dispersion des charges dans la matrice PVDF, sur la morphologie cristalline et la stabilité thermique de ce polymère, et enfin sur ses propriétés barrières aux gaz, a été étudiée. Tous les composites ont été élaborés par voie fondu dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent. Après extrusion, les échantillons sont pressés à 200°C pendant 2 minutes afin d'obtenir des films composites d'une épaisseur d'environ 100µm. Les composites contiennent 10% en masse de charges. Pour réaliser les composites, quatre CCP ayant subi des traitements de surface différents ont été sélectionnés. D'abord un CCP non traité qui servira de référence, puis un CCP enrobé stéarine (CCP-S) car comme nous l'évoquions précédemment, l'étude bibliographique réalisée sur les composites à base de PVDF a montré l'importance d'un traitement de surface avec un composé portant une chaîne alkyle pour améliorer la dispersion des charges minérales dans le polymère.

Deux autres CCP ont été étudiés. Il s'agit des charges que nous avons traitées à l'aide d'un alcoxy silane par réactions d'hydrolyse-condensations (chapitre B.3.2). Pour rappel, deux alcoxy silanes ont été choisis pour ces traitements de surface. Ils diffèrent seulement par le fait que l'un possède une chaîne fluorée (CCP-F) tandis que l'autre possède une chaîne alkyle de même longueur (CCP-A). Ces CCP modifiés présentent le même taux d'enrobant (5% en masse), la même isotherme d'adsorption de vapeur d'eau, seule la nature chimique de la chaîne « greffée » en surface du CCP change. L'intérêt d'utiliser ces deux CCP est de connaître l'impact, sur l'affinité charge/polymère, d'un traitement de surface de la charge d'une nature proche de celle de la matrice polymère.

D.2.2.1 – État de dispersion des CCP dans le PVDF

Afin d'évaluer l'état de dispersion des CCP dans le PVDF, les films composites sont observés par microscopie électronique à balayage (Figure 31). Ces films ont été préalablement surfacés afin d'optimiser les conditions d'observation. En effet, lorsque ces échantillons sont préparés de manière classique pour une analyse MEB (cryofracture), la surface obtenue n'est pas assez lisse pour permettre une observation correcte.

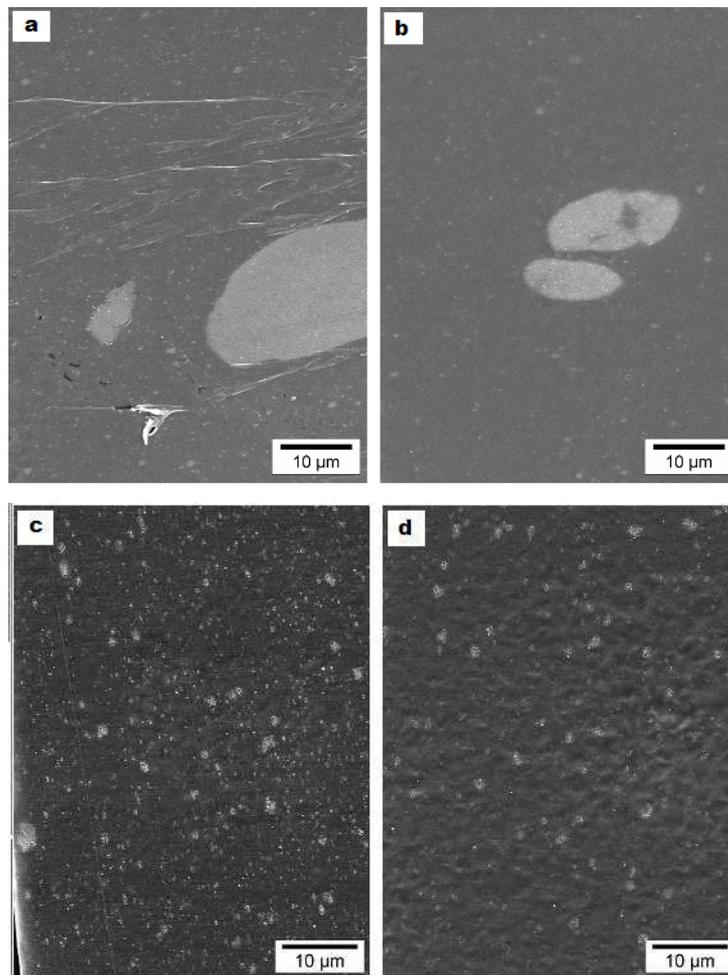


Figure 31 : Clichés MEB des films PVDF/CCP avec (a) CCP-NT, (b) CCP-S, (c) CCP-A et (d) CCP-F

De grandes différences d'états de dispersion sont observées en fonction du type de traitement de surface appliqué sur le CCP. En effet pour le CCP non traité, la dispersion est mauvaise, on constate la présence de gros agrégats (de plusieurs microns). L'état de dispersion du CCP enrobé stéarine est assez similaire. Ces observations montrent que ces

deux charges ont peu d'affinité avec le PVDF. Le mauvais état de dispersion des CCP-NT n'est pas étonnant en considérant que cette charge est hydrophile et qu'elle possède également une énergie de surface élevée (70mJ/m^2) en comparaison de la matrice PVDF ($\approx 30\text{mJ/m}^2$). Le CCP-S, malgré son caractère hydrophobe plus marqué et son traitement de surface qui conduit à la présence de chaînes alkyles en surface de la charge, ne permet pas d'aboutir à une dispersion de charges beaucoup plus optimisée. En effet, on note toujours la présence d'agrégats certes de taille moins élevée qu'avec le CCP-NT mais restant néanmoins très conséquents.

D'après les observations MEB, on constate que l'état de dispersion est fortement amélioré en présence des deux CCP modifiés par un alcoxysilane, prouvant que ce type de traitement de surface est efficace. Ceci signifie donc que l'affinité de ces charges pour le PVDF est bien meilleure que celle du CCP-NT et CCP-S. Dans le cas du CCP modifié par l'alcoxysilane fluoré (CCP-F), la dispersion semble meilleure avec une présence moins importante de gros agglomérats (Figure 32). Ceci met en évidence l'importance de la nature chimique de l'interface. En effet, pour un même taux d'enrobant sur les CCP-A et CCP-F, un même caractère hydrophobe de la charge, la présence d'un composé fluoré en surface du CCP contribue à une dispersion améliorée de la charge dans la matrice PVDF.

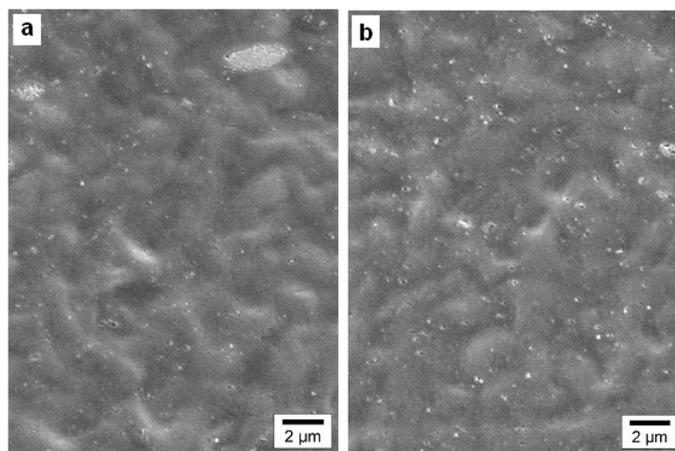


Figure 32 : Clichés MEB des composites (a) PVDF/CCP-A et (b) PVDF/CCP-F

D.2.2.2- Morphologie cristalline et taux de cristallinité du PVDF

L'influence de la présence des CCP ainsi que des différents traitements de surface des charges a été observée sur la morphologie cristalline du PVDF.

La morphologie cristalline du PVDF a été étudiée par diffraction des rayons X.

Les spectres DRX des composites et du film PVDF référence sont présentés sur la Figure 33.

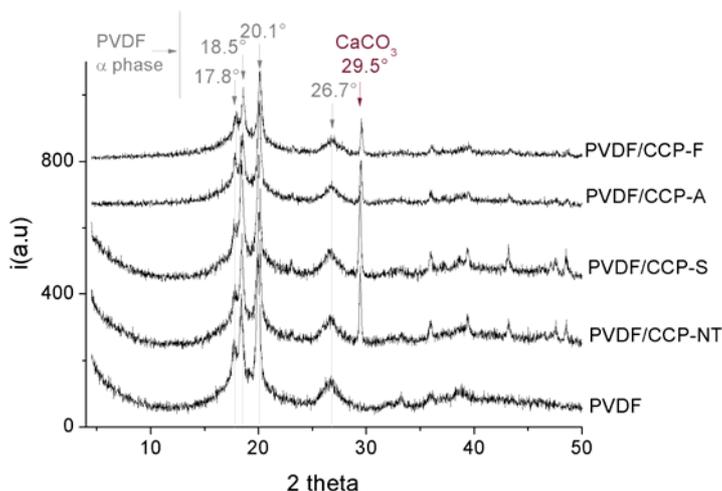


Figure 33 : Spectres de diffraction des rayons X des composites PVDF/CCP comparés à celui du PVDF seul.

Pour le film PVDF non chargé, on observe des pics de diffraction à des valeurs d'angle 2θ de 17.8° , 18.5° , 20.1° et 26.7° . Ces pics sont caractéristiques du PVDF en phase α [9] et correspondent respectivement aux plans (100), (020), (110), (021). Il semble assez logique d'obtenir un PVDF de phase α puisque c'est la phase cristalline la plus couramment observée dans les conditions classiques de mise en œuvre [3]. Sur les spectres DRX des composites PVDF/CCP sont observés les pics de diffraction caractéristiques du PVDF en phase α , ainsi que les pics de diffraction associés aux raies caractéristiques du CaCO_3 de type calcite à des valeurs d'angle 2θ de 29.5° , 36° , 40° (la diminution de l'intensité de ces raies pour les derniers échantillons est liée aux paramètres d'acquisition des spectres). Ainsi l'ajout de carbonate de calcium ne modifie pas la morphologie cristalline du PVDF. Ce résultat est en accord avec les observations de *Campos et al* [8] effectuées sur des composites PVDF/ CaCO_3 (non traité) bien que les composites aient été préparés en voie fondu dans notre cas et en voie solvant pour l'étude de *Campos et al*.

Par contre, à la différence des observations faites par *Patro et al* [14] dans le cas des composites PVDF/MMT et *Song R. et al* [18] dans le cas des composites PVDF/ SiO_2 , nous n'observons pas d'influence particulière du traitement de surface des CCP sur la structure cristalline du PVDF. Ainsi, dans notre cas, la présence de CCP modifié ou non n'entraîne pas

à priori de confinement des chaînes contrairement aux observations faites dans le cas de la MMT, ou de réduction de la mobilité des chaînes comme dans le cas de la SiO₂.

Les données thermiques ainsi que le taux de cristallinité des composites PVDF/CCP ont été déterminés par analyses DSC. Les thermogrammes enregistrés au cours de la première montée en température de 20°C à 200°C à 10°C/min, puis ceux enregistrés au cours de la descente en température à 10°C/min sont présentés sur la Figure 34. Les paramètres caractéristiques tirés de ces courbes sont reportés dans le Tableau 12.

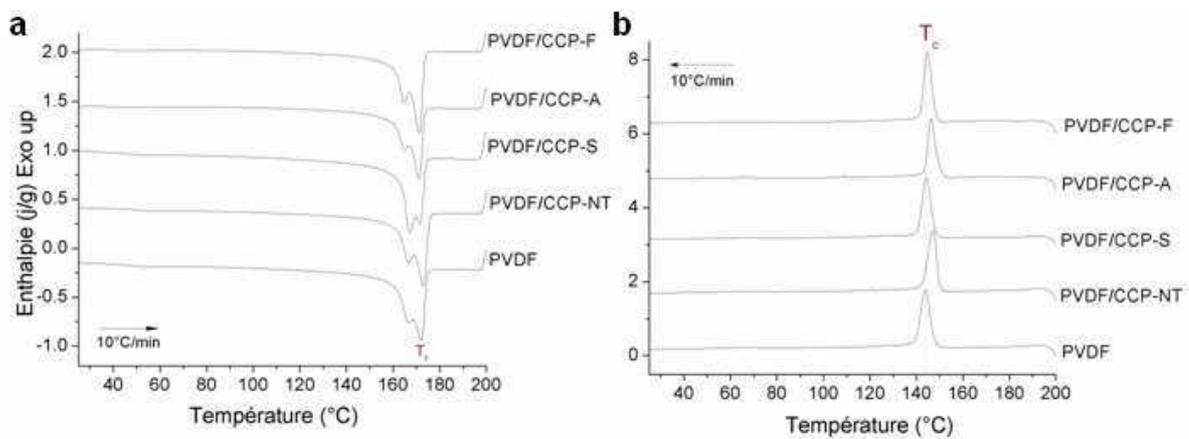


Figure 34 : Thermogrammes DSC du PVDF et des composites PVDF/CCP. (a) Montée en température et (b) descente en température (à droite)

	1 ^{ère} montée en température			Descente en température		
	T _f (°C)	ΔH _f (j/g _{PVDF})	Xi (%)	T _c (°C)	ΔH _c (j/g _{PVDF})	Xi (%)
PVDF	165/172	52	56	139	53	57
PVDF-CCP-NT	166/172	57	61	148	58	62
PVDF-CCP-S	167/172	55	59	146	53	57
PVDF-CCP-A	164/171	56	60	145	57	61
PVDF-CCP-F	165/171	54	58	145	55	59

Tableau 12 : Caractéristiques thermiques et taux de cristallinité du PVDF et des composites pour une montée en température à 10°C/min et une descente en température à 10°C/min

L'examen des thermogrammes DSC et des données thermiques pour les échantillons ayant subi une montée en température de 20°C à 200°C, montre plusieurs phénomènes.

Les températures de fusion évoluent peu avec l'ajout de CCP. Le pic de fusion se situe vers 172°C avec un épaulement vers 165°C. La présence d'un double pic de fusion n'est pas anormal pour le PVDF [18, 25] et peut être expliquée par : (a) un mélange de phase cristalline du PVDF, (b) un phénomène de fusion recristallisation pendant l'analyse DSC, (c) la présence

de 2 populations de lamelles cristallines différant par l'épaisseur des lamelles ou la perfection des cristaux. N'ayant pas observé de mélange de phases cristallines du PVDF par analyse DRX, nous pouvons conclure que ce double pic de fusion est probablement lié à l'un des deux derniers phénomènes explicités.

Le taux de cristallinité calculé pour le PVDF non chargé est de 56%, ce qui est légèrement supérieur aux taux de cristallinité observés généralement dans la littérature (40-50%). Cependant, comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique (D.1.1.1, p227), la cristallinité du PVDF varie selon le mode de mise en œuvre, le type de polymorphe et la nature du PVDF (masse molaire). Avec l'ajout de CCP, le taux de cristallinité du PVDF déterminé lors de la première montée en température augmente légèrement. Ce résultat est en accord avec ceux de *Campos et al* [8], qui ont montré une augmentation de 3 à 10% du taux de cristallinité en fonction de la quantité de CaCO₃ incorporé à la matrice PVDF (5 à 15% en masse). Ainsi l'ajout de carbonate de calcium a la particularité d'améliorer le taux de cristallinité du PVDF, ce qui n'est pas démontré pour d'autres charges minérales telles que les argiles lamellaires et la silice (D.1.3.iii, p241).

La température de cristallisation des composites déterminée lors de la descente en température est légèrement plus élevée que celle du PVDF seul (144°C). Ceci signifie que la cristallisation est favorisée en présence des charges et ce que les charges soient modifiées ou non. En conclusion ces résultats montrent que les CCP agissent comme des agents nucléants du PVDF.

D.2.2.3 - Dégradation thermique

Comme il a déjà été évoqué précédemment (D.2.1, p255), il semble possible de détecter visuellement de très faibles phénomènes de dégradation du PVDF se produisant pendant la mise en œuvre, par observation des différences de couleur des matériaux en sortie d'extrudeuse. Une coloration brune pourrait être le témoin de la réaction de déhydrofluoration du PVDF. La Figure 35 montre les photographies du PVDF pur et des composites extrudés. Des différences de coloration marquées sont observées.

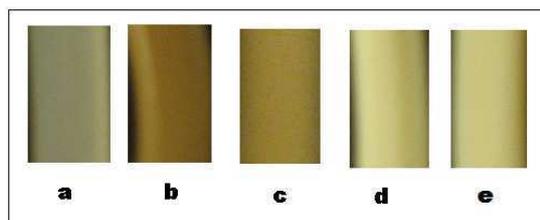


Figure 35 : Photographies des composites après mise en œuvre en mini extrudeuse : a) PVDF, b) PVDF/CCP-NT, c) PVDF/CCP-S, d) PVDF/CCP-A, e) PVDF/CCP-F,

La coloration brune observée pour le composite PVDF/CCP-NT est atténuée lorsque le CCP est enrobé stéarine et disparaît dans le cas des composites élaborés avec les CCP modifiés par les alcoxy-silanes. Ainsi on peut supposer que la présence d'un traitement de surface sur le CCP inhibe la réaction de déhydrofluoration du PVDF. Ceci peut être expliqué par une modification des groupements de surface du CCP par la présence d'alcoxy-silane, ce qui limiterait l'effet catalytique de ces groupements dans la réaction de déhydrofluoration.

L'analyse thermogravimétrique du PVDF et des composites a également été réalisée, afin de connaître l'influence des CCP et de leur enrobage sur la stabilité thermique des matériaux. Les thermogrammes ATG des différents films sont comparés sur la Figure 36. La température de dégradation du PVDF non chargé est de 395°C, celle-ci est en parfait accord avec les valeurs de T_d relevées pour le PVDF dans la littérature (D.1.3.1ii, p239). La température de début de dégradation des composites (435°C) est plus élevée que celle du PVDF non chargé, montrant que la présence de carbonate de calcium améliore la stabilité thermique du PVDF. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par *Campos et al* [8]. Dans le cas des composites PVDF/argile, certaines études ont montré l'effet négatif du traitement de surface organique sur la stabilité du PVDF [13, 18]. Dans notre cas, les traitements de surface des CCP n'entraînent aucune modification de cette stabilité thermique. De plus, les thermogrammes montrent que la perte de masse entre 500°C et 550°C est plus importante pour les composites que pour le PVDF pur alors que le résultat inverse serait attendu. Ce phénomène, déjà observé par certains auteurs, peut être lié à la production de fluorure d'hydrogène (HF) pendant la décomposition du PVDF [10]. Le HF peut réagir avec le CaCO_3 et diminuer la proportion de résidu après analyse thermique.

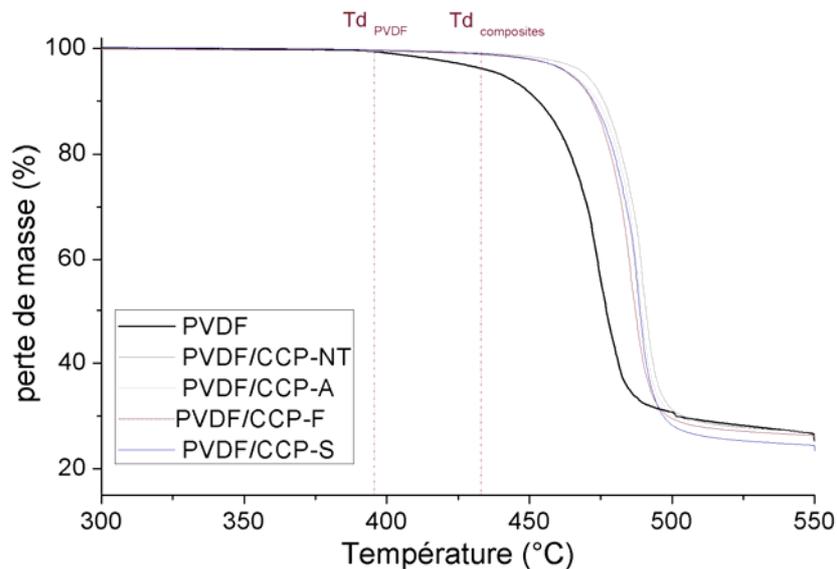


Figure 36 : Thermogrammes ATG du PVDF et ses composites (Td = température de début de dégradation)

Pour conclure, le CCP modifié par un alcoxy silane fluoré se révèle intéressant car, il contribue à la fois à l'amélioration de la stabilité thermique du PVDF mais il limite aussi le phénomène de déhydrofluoruration lié à la décomposition du PVDF en surface des charges. De plus, la dispersion de ces CCP dans le PVDF est améliorée en comparaison des autres CCP étudiés.

Il semble important à présent de déterminer l'influence de l'incorporation des charges et l'influence du traitement de surface de ces charges sur les propriétés barrière aux gaz du PVDF.

D.2.2.4 - Propriétés barrière

L'impact de l'ajout des charges dans le PVDF (pour un taux volumique de 5% soit 10% massique) a été mesuré sur la perméabilité à l'oxygène. L'influence du traitement de surface des charges peut, en particulier, être étudiée à partir des coefficients de perméabilité présentés en Figure 37.

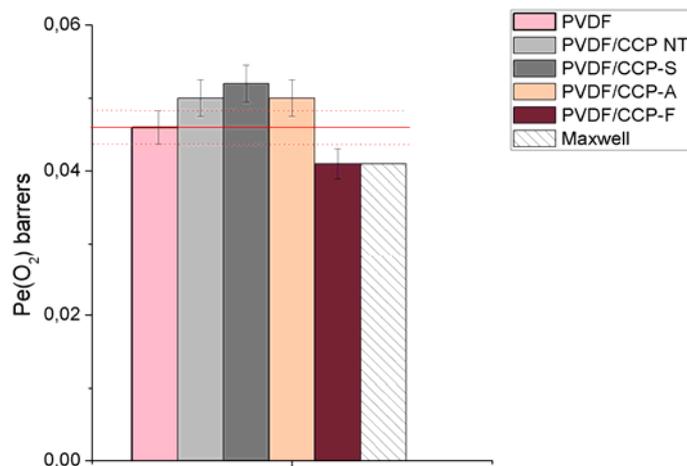


Figure 37 : Coefficients de perméabilité à l’oxygène du PVDF et des composites PVDF/CCP pour différents traitements de surface des charges. Comparaison avec les valeurs calculées par la loi de Maxwell

Ainsi, plusieurs observations peuvent être faites à partir de ces résultats. Tout d’abord, la valeur du coefficient de perméabilité mesuré sur le film PVDF référence est du même ordre de grandeur que celle relevée dans la littérature pour un PVDF de même grade ($PO_2 = 0.033$ barrer).

Les coefficients de perméabilité des composites PVDF chargés CCP-NT, CCP-S et CCP-A, sont supérieurs aux coefficients calculés par la loi de Maxwell pour un taux de charges volumique de 5% et même supérieurs au coefficient de perméabilité du PVDF référence. Ceci montre que les interactions entre ces charges et le PVDF sont mauvaises. Des chemins de diffusion préférentiels sont créés à l’interface charge/matrice, favorisant le passage du gaz, et induisant au final, une augmentation de la perméabilité.

Le composite PVDF/CCP-F, présente un coefficient de perméabilité inférieur à celui du film PVDF référence. Ce coefficient de perméabilité est, par ailleurs, similaire au coefficient de perméabilité calculé selon la loi de Maxwell. Dans ce cas, l’ajout des charges entraîne une diminution de la vitesse de diffusion du gaz dans le matériau chargé en comparaison du PVDF pur grâce à l’effet de tortuosité et du fait de la présence d’une interface entre la charge et le polymère correcte. Ce résultat montre donc que l’affinité entre le CCP-F et le PVDF est améliorée en regard des autres charges grâce au traitement de surface fluoré du CCP, et que la qualité de l’interface PVDF/CCP-F a un impact direct sur les propriétés finales du composite.

D.2.2.5 - Conclusion

En conclusion de cette étude, nous avons montré que l'ajout de CCP influence plusieurs propriétés des composites élaborés. La charge non traitée, de par son hydrophilie et son énergie de surface élevée, ne se disperse pas de façon homogène dans le PVDF et catalyse la réaction de dégradation du PVDF en surface de cette charge (coloration brune du composite). Le traitement de surface du CCP a montré son intérêt vis-à-vis de ces deux problèmes et en particulier le traitement de surface par un alcoxysilane fluoré. En effet dans le cas du composite PVDF/CCP-F, un bon état de dispersion des charges est obtenu, la stabilité thermique du PVDF est améliorée et le phénomène de dégradation des chaînes polymère en contact avec la surface des CCP n'est pas visible (pas de coloration brune pour ce composite). De plus dans ce cas, les propriétés barrière du PVDF sont améliorées. Ainsi, par ces résultats, nous avons mis en évidence l'intérêt du traitement de surface des CCP et plus particulièrement d'un traitement conduisant à une nature chimique de la surface de charge proche de celle de la matrice polymère.

Parallèlement à cette étude et comme explicité en introduction, nous avons voulu évaluer une autre approche pour améliorer les propriétés des composites PVDF/carbonate de calcium à savoir l'ajout de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Cette étude est rapportée dans le paragraphe suivant.

D.2.3 - Ajout de PMMA dans les composites PVDF/CCP

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, il peut être intéressant d'utiliser le PMMA afin d'améliorer la dispersion des CCP dans le PVDF. Ainsi, nous avons choisi de préparer des composites PVDF/PMMA/CCP en voie fondu. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'étude des effets de l'ajout de PMMA sur les propriétés finales du PVDF, pour effectuer une caractérisation détaillée de notre système de référence. Ensuite nous avons observé l'influence de l'ajout du PMMA sur l'état de dispersion des CCP et sur les propriétés finales des composites.

D.2.3.1 - Mélanges PMMA/PVDF

Ces mélanges ont été réalisés en voie fondu, dans les mêmes conditions d'élaboration que celles fixées pour les composites PVDF/CCP. Deux PMMA de masses molaires différentes ont été testés, un PMMA à 38000g/mol et un PMMA à 500000g/mol, afin d'observer s'il y a une influence de la masse molaire du PMMA sur les propriétés des mélanges PVDF/PMMA. Les mélanges ont été réalisés à 5% et 15% en masse de PMMA. En effet, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, la teneur en PMMA doit rester assez faible pour conserver un matériau semi-cristallin dont les caractéristiques ne varient pas de façon trop importante. Aussi, nous avons travaillé volontairement dans une gamme restreinte de fraction massique en PMMA.

L'influence du PMMA a été observée sur les propriétés thermiques du PVDF, sur sa cristallinité ainsi que sur ses propriétés barrière.

i - Caractéristiques thermiques et cristallines

En premier lieu, des analyses DRX ont été réalisées sur les échantillons PVDF/PMMA (95/5 en masse) afin d'observer si l'ajout de PMMA entraîne une modification de phase cristalline du PVDF (Figure 38).

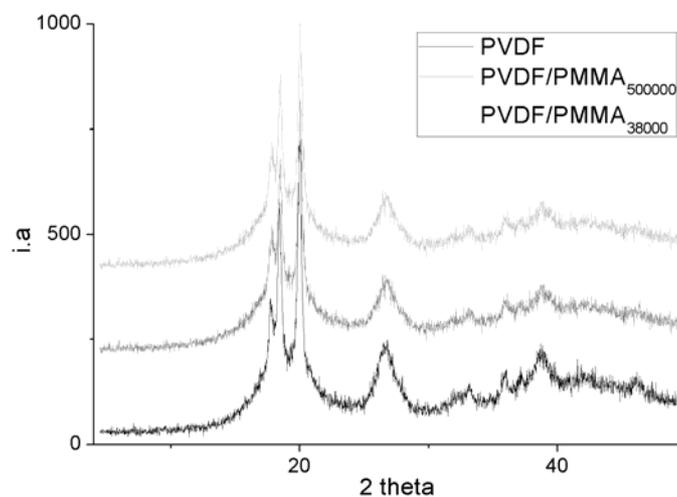


Figure 38 : Diffractogrammes des rayons X du PVDF et des mélanges PVDF/PMMA (95/5) en fonction de la masse molaire du PMMA

Les diffractogrammes sont similaires pour tous les échantillons. On observe des pics de diffraction à des valeurs d'angle 2θ de 17.8° , 18.5° , 20.1° et 26.7° , valeurs caractéristiques du PVDF en phase α et correspondant respectivement aux plans (100), (020), (110), (021). Ainsi, l'ajout en faible proportion de PMMA ne modifie pas le type de phase cristalline du PVDF.

Les analyses DSC des échantillons ont été réalisées pour une montée en température de 20°C à 200°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 39a) et lors de la descente en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ après une isotherme de 2 minutes à 200°C (Figure 39b). Les données thermiques sont résumées dans le Tableau 13.

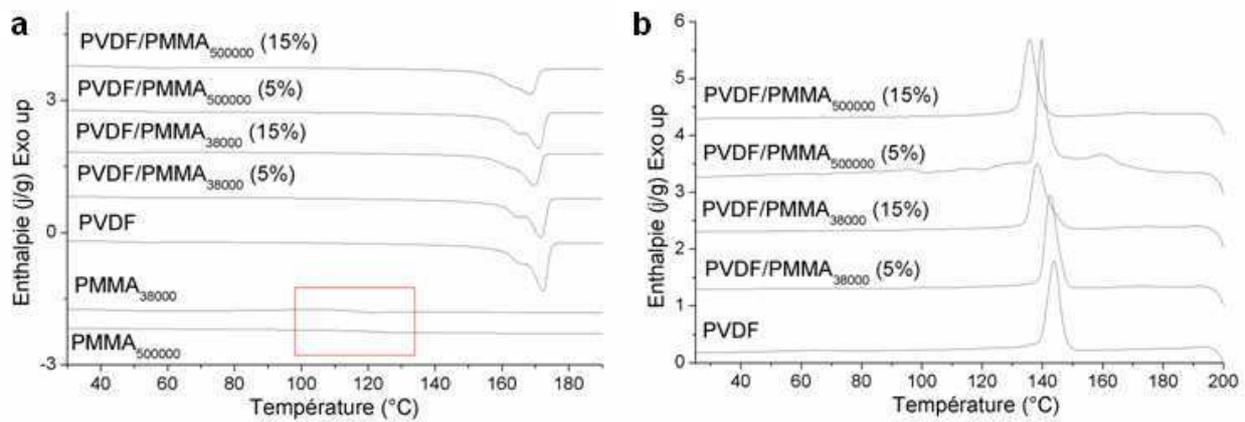


Figure 39 : Thermogrammes DSC du PVDF et des mélanges PVDF/PMMA. (a) Montée en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et (b) descente en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

	1 ^{ère} montée en température			Descente en température	
	Tf (°C)	ΔH_f (j/g _{PVDF})	Xi (%)	Tc (°C)	ΔH_c (j/g _{PVDF})
PVDF -ref	165/172	51	55	144	53
PVDF- PMMA ₃₈₀₀₀ 5%	165/171	47	50	143	51
PVDF- PMMA ₃₈₀₀₀ 15%	170	34	36	138	38
PMMA ₃₈₀₀₀	/	/	/	/	/
PVDF- PMMA ₅₀₀₀₀₀ 5%	165/171	47	50	143	49
PVDF- PMMA ₅₀₀₀₀₀ 15%	168	32	34	135	43
PMMA ₅₀₀₀₀₀	/	/	/	/	/

Tableau 13 : Caractéristiques thermiques et taux de cristallinité du PVDF et des mélanges PMMA/PVDF pour une montée en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et une descente en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Les températures de fusion évoluent peu en présence de PMMA. La présence d'un épaulement du pic de fusion est visible pour tous les échantillons aux environ de 165°C . Cet

épaulement semble néanmoins s'atténuer en présence d'une quantité plus importante de PMMA. La présence de cet épaulement peut être liée à une différence de morphologie des cristaux (épaisseur de lamelles cristallines) du PVDF.

Par ailleurs, la température de cristallisation du PVDF et le taux de cristallinité diminuent lorsque le taux de PMMA atteint 15%. Cette diminution est un peu plus marquée en présence de PMMA de plus forte masse molaire. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature (D.1.4, p247). Le PMMA a un rôle « anti-nucléant ».

Des analyses thermogravimétriques ont également été réalisées afin d'évaluer la stabilité thermique des mélanges de polymères. Les thermogrammes ATG des mélanges et des références PVDF et PMMA sont présentés sur la Figure 40 a et b. Pour le PVDF et le PMMA, on observe une seule perte de masse à partir de 395°C pour le PVDF et de 200°C pour le PMMA. On observe deux pertes de masse pour les mélanges, le premier saut correspond à la dégradation du PMMA. On peut confirmer à partir de cette perte de masse le taux de PMMA présent dans le PVDF. On constate également, que la présence de PMMA entraîne une petite diminution de la température de dégradation du PVDF. Quelle que soit la masse molaire du PMMA, l'allure des thermogrammes des mélanges PVDF/PMMA est similaire.

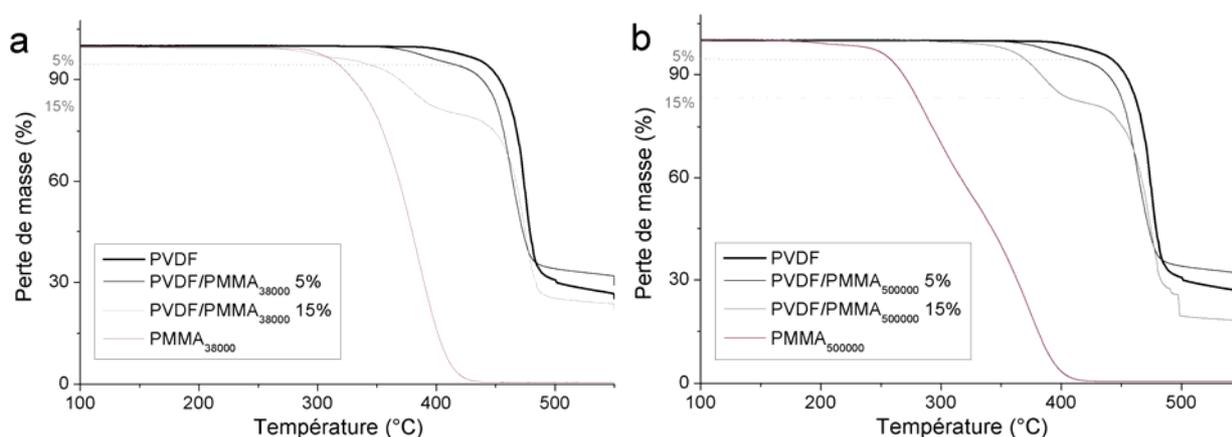


Figure 40 : Thermogrammes ATG du PVDF et (a) des mélanges PVDF/PMMA₅₀₀₀₀₀ à 5 et 15% en masse de PMMA et (b) des mélanges PVDF/PMMA₃₈₀₀₀ à 5 et 15% en masse de PMMA

Aux vues des résultats, en ce qui concerne le choix du type de PMMA, on constate qu'il n'y a pas de différence significative des caractéristiques des mélanges en fonction de la masse molaire du PMMA. Nous avons utilisé le PMMA à 500000g/mol. De manière

hypothétique, nous avons choisi ce PMMA car il est plus visqueux que celui de plus faible masse molaire, ce qui pourrait favoriser la dispersion en miniextrudeuse. Les propriétés barrière des mélanges PVDF/PMMA contenant 5% et 15% en masse de PMMA ont été mesurées.

ii - Propriétés barrière

L'influence de l'ajout de 5% et 15% en masse de PMMA₅₀₀₀₀₀ sur la perméabilité à l'oxygène du PVDF a été évaluée. D'après les données bibliographiques, la perméabilité du PMMA à l'oxygène est plus importante que celle du PVDF (PMMA à 969000g/mol : $PO_2 = 0,57$ barrer). Il ne serait donc pas surprenant de voir une augmentation de la perméabilité à l'oxygène des mélanges PVDF/PMMA en comparaison de celle du PVDF pur. Les mesures réalisées confirment cette tendance (Figure 41). Cependant, l'ajout de 5% de PMMA n'entraîne qu'une légère augmentation du coefficient de perméabilité du PVDF.

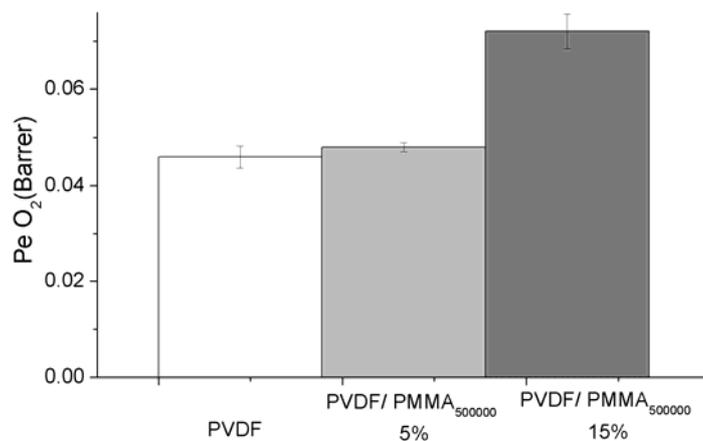


Figure 41 : Perméabilité à l'oxygène du PVDF et des mélanges PVDF/PMMA à 5% et 15% en masse.

Si l'on calcule la valeur théorique de perméabilité des mélanges en fonction de la loi des mélanges miscibles (Équation 1), l'ajout de 5% et 15% en masse de PMMA dans le PVDF, devrait entraîner une augmentation de la perméabilité du PVDF de 0.046 barrer à 0.054 et 0.074 barrer respectivement. Les résultats expérimentaux, sont légèrement inférieurs à ceux calculés par la loi. Il faut toutefois avoir en mémoire que cette loi est basée sur l'additivité des volumes libres apportés par chaque constituant dans le mélange ce qui est loin d'être toujours

le cas dans la réalité et cette loi considère que les propriétés des matériaux dans le mélange sont identiques à celles des matériaux considérés de façon indépendantes.

$\ln Pe = \phi_1 \ln Pe_1 + \phi_2 \ln Pe_2$ avec ϕ_1 et ϕ_2 fraction volumique de chaque polymère dans le mélange

Équation 1

En conclusion de l'ensemble des études menées sur les mélanges PVDF/PMMA, l'ajout d'un faible taux de PMMA entraîne une diminution de la cristallinité du PVDF ainsi que des propriétés barrière à l'oxygène du PVDF. Cependant en présence de 5% en masse de PMMA, ces effets sont limités. Ainsi, dans la suite de cette étude, nous avons étudié l'influence de l'incorporation de 5% en masse de PMMA de forte masse molaire dans des composites PVDF/CCP chargé à 10% en masse. Les effets de la présence du PMMA seront observés sur l'état de dispersion des CCP, la cristallinité du composite, la stabilité thermique ainsi que sur les propriétés barrière à l'oxygène. Les résultats de ces investigations sont reportés dans la partie suivante.

D.2.3.2 - Composites PVDF/PMMA/CCP

Ces composites ont été élaborés par voie fondu, en miniextrudeuse, dans les mêmes conditions que celles fixées au début de cette étude (200°C, 150tr/min, 3 minutes sous atmosphère inerte).

La charge utilisée dans cette étude, est le CCP enrobé stéarine (CCP-S). En effet, celle-ci nous a semblé la plus compatible avec le PMMA, du fait de son faible caractère hydrophile mais également de la présence de chaînes alkyles.

i - Dégradation thermique

Lors de la mise en œuvre de ces composites, une première observation est faite. L'ajout de PMMA entraîne une disparition de la coloration brune visible pour les composites PVDF/CCP-S. Conformément à nos précédentes discussions (D.2.1.2, p256), il semblerait que l'ajout de PMMA limite les réactions de déhydrofluoration du PVDF qui interviennent en surface des CCP.

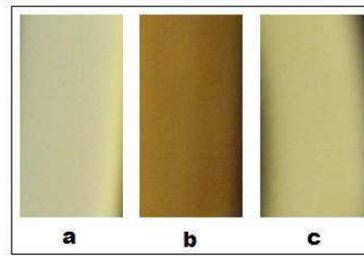


Figure 42 : Photographies des composites après mise en œuvre en mini extrudeuse : a) PVDF, b) PVDF/CCP-S, c) PVDF/PMMA/CCP-S

Une analyse ATG a également été réalisée afin de vérifier l'influence de la combinaison PMMA/CCP-S sur la stabilité thermique du PVDF.

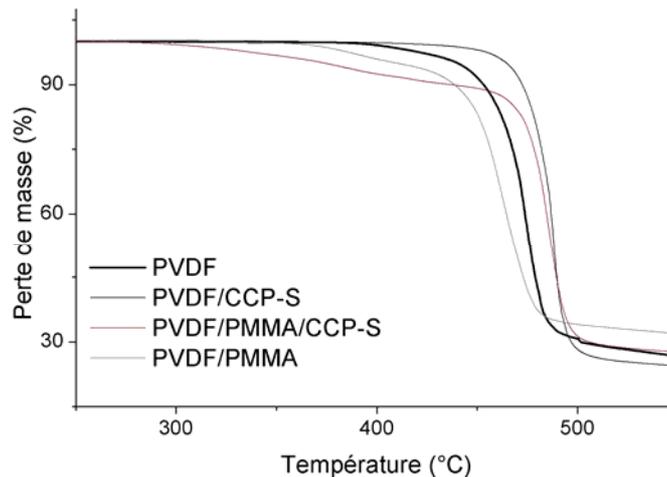


Figure 43 : Thermogrammes ATG du PVDF et des composites PVDF/CCP-S avec et sans PMMA (rampe de température : 10°C/min)

En comparaison des thermogrammes du PVDF seul et de la matrice référence PVDF/PMMA, la présence des CCP entraîne une dégradation plus tardive du matériau. Cependant, dans le cas du composite PVDF/PMMA/CCP, malgré une meilleure stabilité thermique du PVDF en présence des CCP, la décomposition du matériau débute à de plus faibles températures par rapport au composite PVDF/CCP, du fait de la présence de PMMA.

ii - État de dispersion des CCP

L'état de dispersion des CCP a été observé par microscopie optique à balayage. La Figure 44 compare l'état de dispersion du composite PVDF/CCP-S avec et sans PMMA.

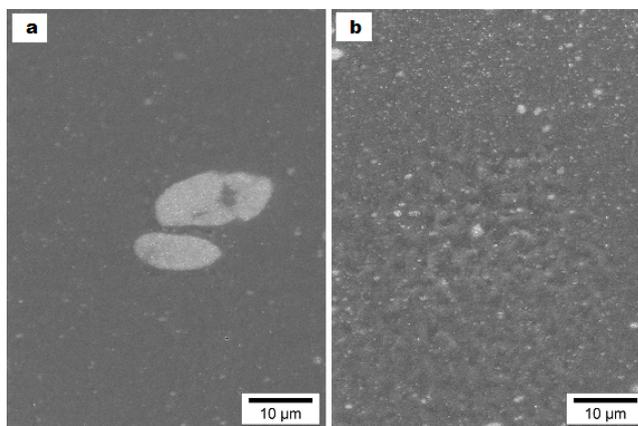


Figure 44 : Clichés MEB des films (a) PVDF/CCP-S (90/10) et (b) PVDF/PMMA (95/5) avec 10% en masse de CCP

La comparaison des clichés des composites PVDF/CCP-S avec et sans PMMA montre une légère amélioration de la dispersion des CCP après l'ajout de PMMA. En effet celle-ci semble plus homogène, cependant des agrégats de CCP restent toujours visibles dans la matrice.

iii - Caractéristiques thermiques et cristallines

L'influence du PMMA sur la cristallinité du composite PVDF/CCP-S a également été observée.

La Figure 45 et le Tableau 14 résument les caractéristiques thermiques du PVDF, de la matrice de référence PVDF/PMMA ainsi que celles des composites PVDF/PMMA/CCP-S.

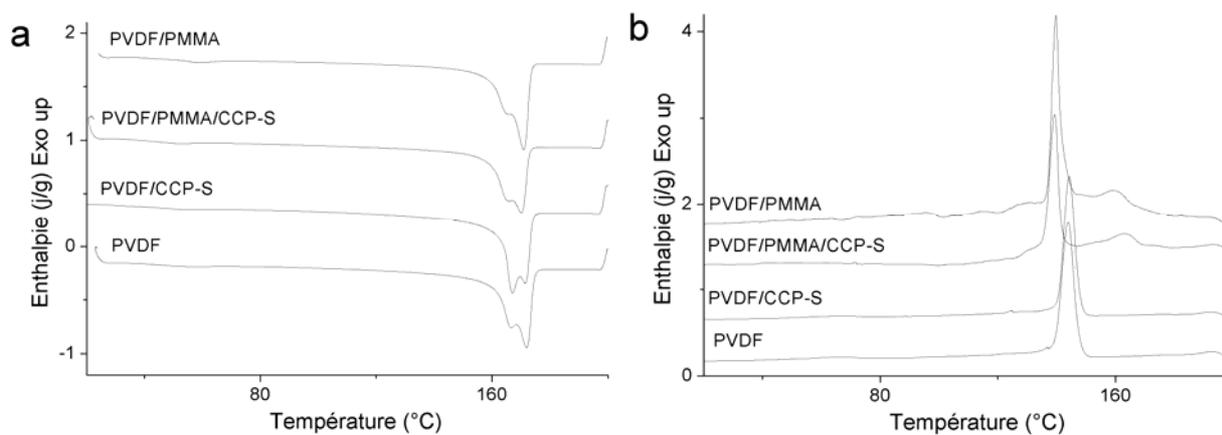


Figure 45 : Thermogrammes DSC du PVDF, du PVDF/PMMA et des composites PVDF/CCP-S et PVDF/PMMA/CCP-S. (a) Montée en température à 10°C/min et (b) descente en température à 10°C/min

	1 ^{ère} montée en température			Descente en température	
	Tf (°C)	ΔH_f (j/g _{PVDF})	Xi (%)	Tc (°C)	ΔH_c (j/g _{PVDF})
PVDF	165/172	51	56	144	53
PVDF/PMMA ₅₀₀₀₀₀	165/171	47	50	140	49
PVDF/CCP-S	167/172	55	59	143	53
PVDF/PMMA/CCP-S	165/170	51	54	140	49

Tableau 14 : Caractéristiques thermiques et taux de cristallinité du PVDF, du PVDF/PMMA et des composites PVDF/CCP-S et PVDF/PMMA/CCP-S pour une montée en température à 10°C/min et une descente en température à 10°C/min

La température de fusion reste inchangée après ajout des CCP et du PMMA. Le double pic de fusion s'observe sur tous les échantillons et est peu modifié avec l'ajout de CCP et de PMMA. De plus, la température de cristallisation diminue en présence de PMMA dans la matrice et dans le composite. Le taux de cristallinité, quant à lui, diminue après l'ajout du PMMA en comparaison du taux de cristallinité du PVDF pur. L'ajout de CCP contrebalance cet effet négatif du PMMA sur le taux de cristallinité car pour le composite PVDF/PMMA/CCP-S, le taux de cristallinité réaugmente à 54%. Ainsi, dans ce cas, on obtient des valeurs intermédiaires à celles du PVDF et du PVDF/CCP-S, prouvant le rôle « anti-nucléant » du PMMA et nucléant des CCP.

iv - Propriétés barrière

Les coefficients de perméabilité à l'oxygène du PVDF en présence de CCP-S et/ou de PMMA ont été mesurés et sont comparés sur la Figure 46.

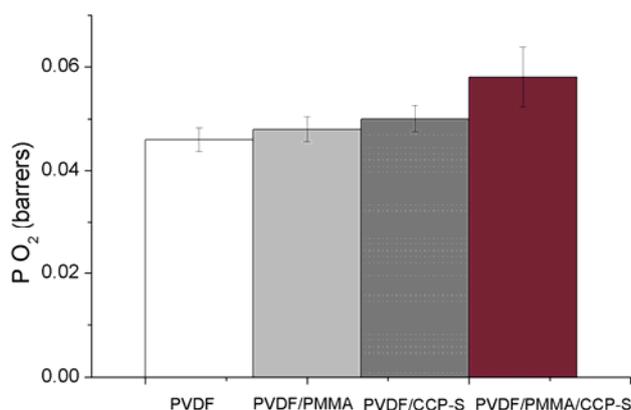


Figure 46 : Perméabilité à l'oxygène du composite PVDF/CCP-S avec et sans PMMA. Comparaison avec la perméabilité du PVDF et du PVDF/PMMA (95/5)

L'ajout de PMMA qui contribue à l'amélioration de la dispersion des CCP dans le PVDF pourrait permettre également d'améliorer les propriétés barrière aux gaz du composite en augmentant l'effet de tortuosité de par la meilleure dispersion des charges. Or dans le cas du composite PVDF/PMMA/CCP-S, nous ne constatons pas d'amélioration de la perméabilité, nous observons même une augmentation de perméabilité par rapport à la matrice PVDF/PMMA. En effet, le composite PVDF/PMMA/CCP-S présente la perméabilité la plus élevée pour la famille de matériaux étudiés en Figure 46. Cependant, nous avons montré précédemment que le fait d'introduire du PMMA même en faible quantité dans le PVDF conduisait à augmenter la perméabilité du mélange. Nous avons également montré que des interfaces faibles sont créées entre PVDF et CCP-S conduisant là encore à des diminutions de propriétés barrière. Aux vues des résultats obtenus avec le composite PVDF/PMMA/CCP-S, il semble que ces interfaces ne se soient pas beaucoup renforcées par la présence de PMMA dans la matrice et que le fait d'améliorer la qualité de dispersion des charges ne fasse qu'augmenter la quantité d'interfaces plus diffusives et augmenter au final la perméabilité. Il est à noter également que la faible augmentation du taux de cristallinité de la matrice PVDF/PMMA ($X_i=50\%$) avec l'ajout de CCP (PVDF/PMMA/CCP-S $X_i=54\%$) ne suffise pas à compenser les effets d'interface.

En conclusion, l'utilisation de PMMA a prouvé son utilité afin d'améliorer la qualité de la dispersion des CCP dans le PVDF et de limiter la réaction de déhydrofluoration du PVDF en surface des CCP. Cependant il ne contribue pas à l'amélioration des propriétés barrière des composites du fait de sa perméabilité plus élevée en comparaison du PVDF.

Une dernière voie d'amélioration de la dispersion des CCP dans le PVDF a été testée. Dans ce cas, nous avons joué sur les conditions de mise en œuvre des composites. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

D.2.4 - Influence de la mise en œuvre

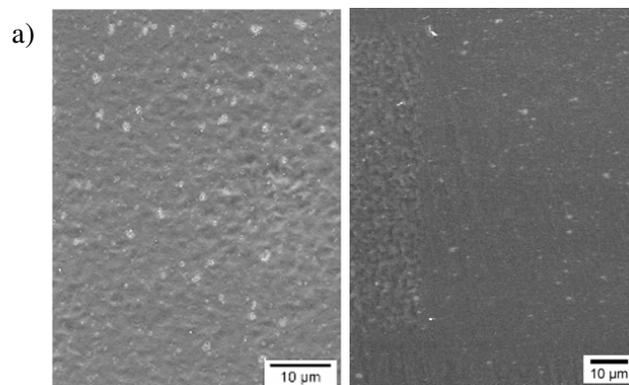
Comme nous l'avons vu précédemment, la qualité de la dispersion des CCP dans le PVDF n'est pas optimale. L'ajout d'un traitement de surface fluoré du CCP ou de PMMA a contribué à améliorer cette dispersion mais elle reste cependant perfectible.

Nous avons donc testé de nouvelles conditions d'élaboration en nous basant sur l'approche « masterbatch » et évalué son influence sur l'état de la dispersion des charges dans le polymère. Ainsi un mélange fortement chargé en CCP (50%) a été d'abord élaboré en miniextrudeuse, dans les conditions similaires à celles choisies préalablement (200°C, 3min, 150tr/min). Ensuite, ce mélange a été broyé à l'aide d'un cryobroyeur, puis de nouveau mélangé en miniextrudeuse en présence de PVDF afin d'obtenir un composite à 10% en masse de CCP.

Trois composites ont été élaborés par cette voie « masterbatch » et comparés avec les composites similaires élaborés par la voie fondu classique. Il s'agit :

- du composite PVDF/CCP-S et du composite PVDF/CCP-F: dans ce cas, nous verrons l'effet de la mise en œuvre sur un mélange ayant peu de compatibilité et sur un mélange ayant une affinité plus importante.
- du composite PVDF/PMMA/CCP-S : Dans ce cas, le masterbatch est composé de PMMA/CCP-S (50/50), afin d'enrober les CCP de PMMA. Ce mélange est ensuite dilué dans le PVDF. Il est en effet intéressant de voir si cette dispersion peut encore être améliorée en combinant l'ajout de PMMA à la voie masterbatch.

L'état de dispersion des charges pour ces trois composites a été observé par MEB et comparé à celui des composites élaborés selon la voie classique (Figure 47).



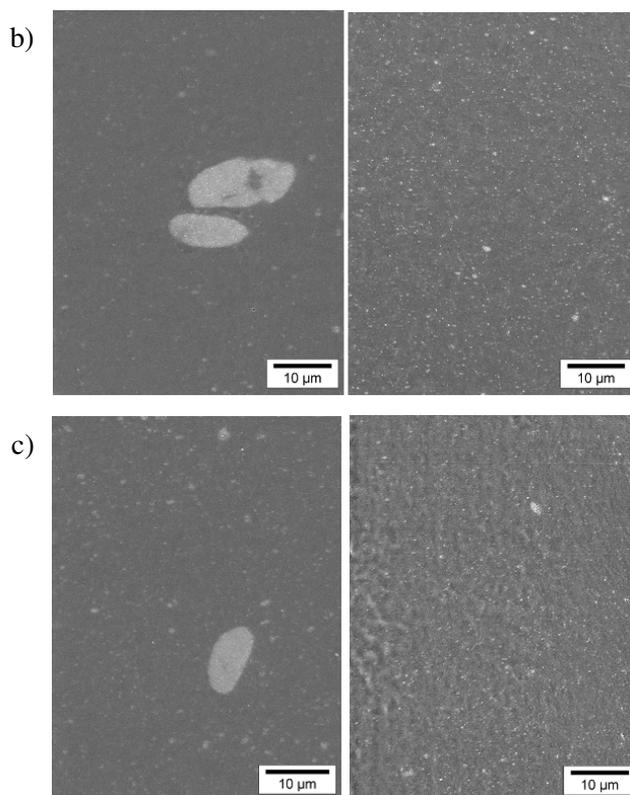


Figure 47 : Clichés MEB des films élaborés à partir des mélanges préparés de manière classique (gauche) et en masterbatch (droite) pour a) PVDF/CCP-F (90/10), b) PVDF/CCP-S (90/10) et c) PVDF/PMMA/CCP-S ((95/5)/10)

Pour ces trois composites, l'élaboration par « masterbatch » contribue à l'amélioration de l'état de dispersion. Une dispersion relativement fine et homogène est obtenue, plus particulièrement, pour le système PVDF/PMMA/CCP-S.

En ce qui concerne, les composites PVDF/CCP-S et PVDF/CCP-F, le premier mélange PVDF/CCP à 50/50 entraîne une augmentation du pouvoir cisailant dans la miniextrudeuse et contribue à casser les agrégats présents.

Dans le cas du composite PVDF/PMMA/CCP-S. Le premier mélange contribue à enrober le PMMA autour des CCP. Ce système est ensuite mélangé au PVDF. Par une mise en œuvre en deux étapes de ce composite, l'état de dispersion est nettement amélioré. Il est possible que le premier mélange permette d'enrober la charge de PMMA, ce qui facilite dans un deuxième temps sa dispersion dans le PVDF.

L'influence de la voie « masterbatch » a également été étudiée sur les propriétés barrière à l'oxygène du PVDF. Les résultats sont représentés en Figure 48.

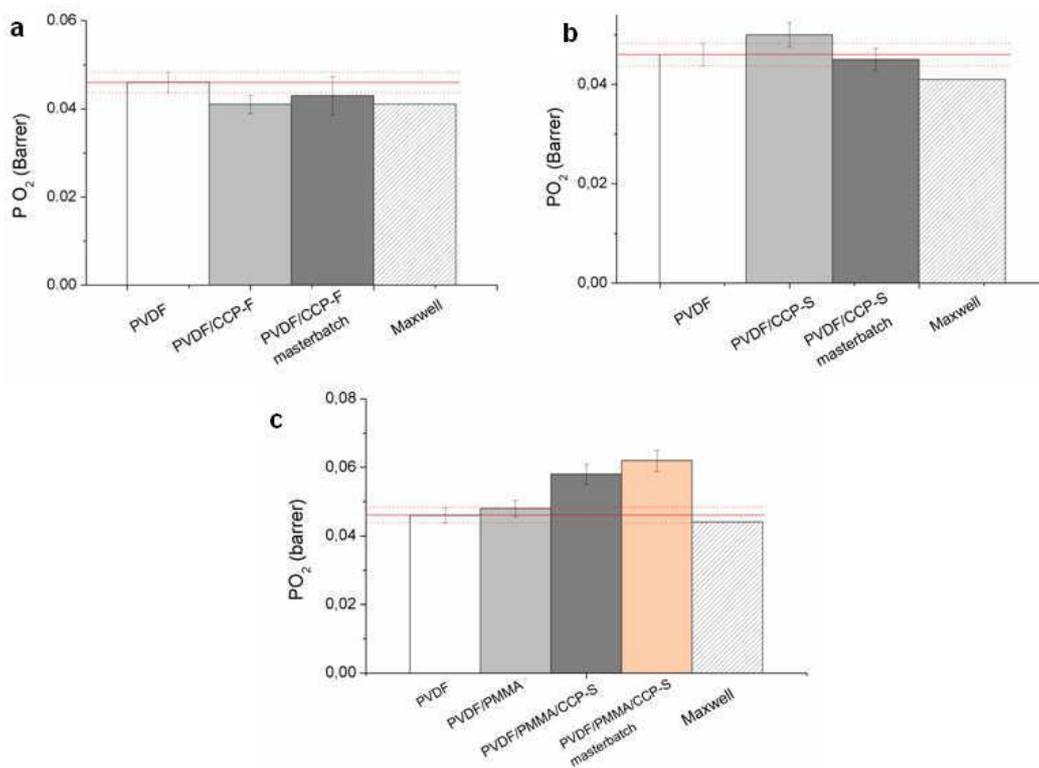


Figure 48 : Coefficients de perméabilité à l'oxygène (a) du composite PVDF/CCP-F, (b) PVDF/CCP-S et (c) PVDF/PMMA/CCP-S), élaborés selon la voie classique ou masterbatch

Comme le montrent les résultats, le mode d'élaboration « masterbatch », malgré une amélioration de l'état de dispersion des CCP dans la matrice PVDF, n'influence pas de façon significative les propriétés barrière à l'oxygène des matériaux. La comparaison des résultats montre que ceux-ci sont similaires que les matériaux soient élaborés par la voie classique ou masterbatch.

Pour ces propriétés, nous avons mis en évidence l'importance de créer une bonne interface charge/polymère car malgré un état de dispersion amélioré, la perméabilité des composites n'est pas diminuée.

Ces résultats confirment également l'intérêt de la modification de surface des CCP par un alcoxy silane fluoré puisqu'il contribue à renforcer l'interface PVDF/CCP et à améliorer les propriétés barrière des matériaux. En effet dans ce cas, on note une diminution de la perméabilité à l'oxygène en comparaison au PVDF non chargé, en accord avec la perméabilité prédite par l'équation de Maxwell.

Les composites PVDF/CCP en présence de PMMA montrent des perméabilités supérieures à celles du PVDF et de la matrice de référence PVDF/PMMA. Ceci peut nous renseigner sur la faible qualité de l'interface entre la charge et cette matrice.

En conclusion, cette voie de mise en œuvre a prouvé son efficacité pour améliorer l'état de dispersion des CCP. Cependant l'impact de cette amélioration n'est pas visible sur les propriétés barrière des matériaux.

D.2.5 – Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à l'étude des composites à base de polyfluorure de vinylidène. Nous avons en particulier axé cette étude sur l'amélioration de l'interface PVDF/CCP en vue d'améliorer l'état de dispersion de cette charge ainsi que les propriétés barrière au gaz du matériau.

L'influence du traitement de surface des charges a été observée sur l'état de dispersion. Nous avons vu une amélioration de cette dispersion pour les charges traitées à partir d'alcoxysilane. Les dispersions les plus fines ont été obtenues dans le cas du CCP traité par un alcoxysilane fluoré, ce qui prouve l'intérêt d'apporter en surface de la charge des groupements chimique proche de la nature chimique du polymère.

Par ailleurs, l'ajout de CCP stabilise le PVDF à hautes températures et le traitement de surface permet de limiter les réactions de dégradation du PVDF en surface des charges, qui sont responsables de la coloration brune des composites.

L'examen des propriétés barrière a montré, là encore, l'impact positif d'une interface de bonne qualité pour les composites PVDF/CCP-F pour lequel de meilleures propriétés barrière ont été obtenues.

Les autres voies d'amélioration des dispersions étudiées telles que l'ajout de PMMA ou la mise en œuvre par « masterbatch » ont montré leurs intérêts puisqu'elles ont, elles aussi, permis de jouer sur la qualité de dispersion des charges. Cependant dans les deux cas, nous n'avons noté aucune amélioration des propriétés barrière des composites. Ceci a permis, une nouvelle fois, de mettre en évidence l'intérêt essentiel de développer une interface forte charge/polymère, au préalable à l'amélioration de la qualité de dispersion des charges pour améliorer les propriétés barrière des matériaux.

Le schéma suivant rappelle enfin les grandes voies d'études que nous avons suivies dans ce chapitre et les principales observations que nous avons faites à partir de l'analyse de nos résultats.

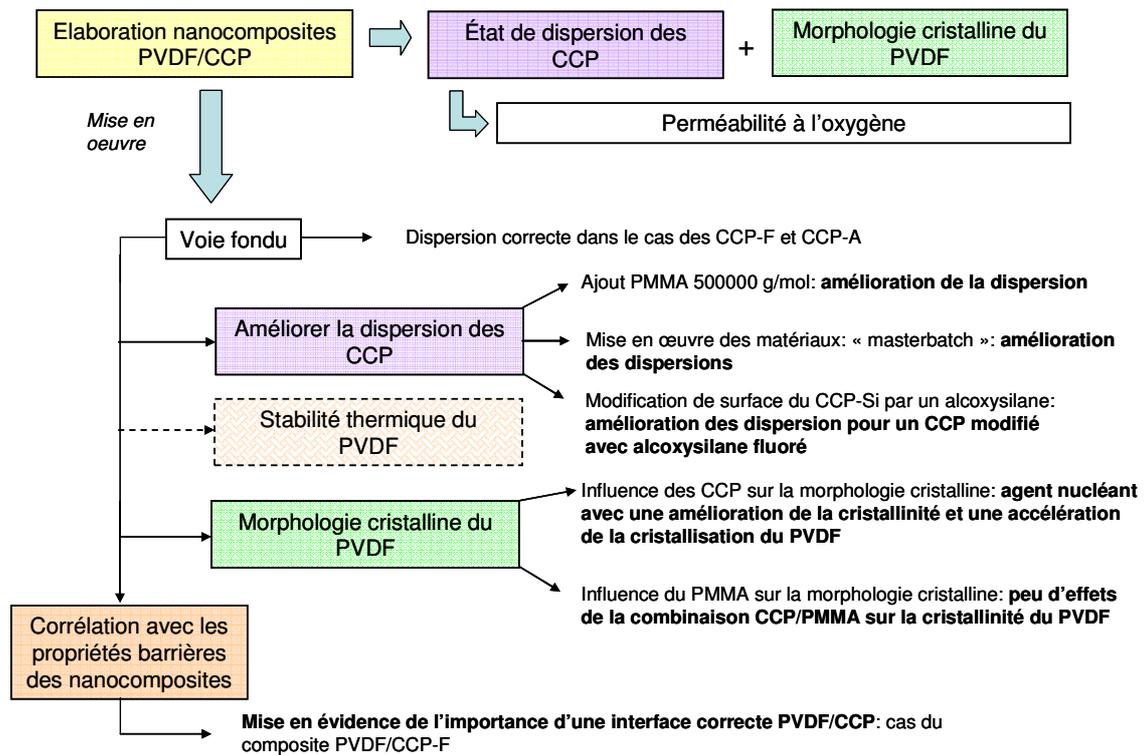


Figure 49 : Grandes conclusions de l'étude des composites PVDF/CCP

Liste de References

- [1] D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko, I. Sics and B. S. Hsiao, *On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride-nanoclay nanocomposites*. *Polymer* 47, 1678-1688 (2006).
- [2] J. F. Bonnet. Polymères fluorés. AM 3 390, 1-13. 2009. Techniques de l'ingénieur. 1990.
Ref Type: Generic
- [3] B. E. El Mohajir and N. Heymans, *Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing or thermal treatment.: 2. Evolution of mechanical behaviour*. *Polymer* 42, 7017-7023 (2001).
- [4] T. Hattori, M. Hikosaka and H. Ohigashi, *The crystallization behaviour and phase diagram of extended-chain crystals of poly(vinylidene fluoride) under high pressure*. *Polymer* 37, 85-91 (1996).
- [5] *Permeability of Fluoropolymers*. In *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*. pp. 321-348, William Andrew Publishing, Norwich, NY 2006.
- [6] B. Flaconneche, J. Martin and M. H. Klopffer, *Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride)*. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Français du Pétrole* 56, 261-278 (2001).
- [7] H. El and P. D.R, *Gas transport in PVDF: Effects of uniaxial drawing and processing temperature*. *J of Appl Polym Sci* 31, 2533-2560 (1986).
- [8] C. C. de, A. A. Ribeiro and C. X. Cardoso, *Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites*. *Materials Science and Engineering: B* 136, 123-128 (2007).
- [9] Lovinger A.J., *Poly(vinylidene fluoride) development in crystalline polymers: polymers-1*. In. pp. 195-273, Applied science publishers, London and New York 2010.
- [10] S. Zulfiqar, M. Zulfiqar, M. Rizvi, A. Munir and I. C. Mcneill, *Study of the Thermal-Degradation of Polychlorotrifluoroethylene, Poly(Vinylidene Fluoride) and Copolymers of Chlorotrifluoroethylene and Vinylidene Fluoride*. *Polymer Degradation and Stability* 43, 423-430 (1994).
- [11] X. L. Xianfeng Li. Morphology of polyvinylidene fluoride and its blend in thermally induced phase separation process. 101, 2944-2952.
Ref Type: Generic
- [12] L. Yan, K. Wang and L. Ye, *Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings*. *Journal of Materials Science Letters* 22, 1713-1717 (2003).
- [13] H. Li and H. Kim, *Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes*. *Desalination* 234, 9-15 (2008).
- [14] T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar and A. Misra, *Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers*. *Polymer* 49, 3486-3499 (2008).
- [15] Q. Y. Peng, P. H. Cong, X. J. Liu, T. X. Liu, S. Huang and T. S. Li, *The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties*. *Wear* 266, 713-720 (2009).
- [16] Y. M. Song, Z. D. Zhao, W. X. Yu, B. Li and X. F. Chen, *Morphological structures of poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite nanocomposites*. *Science in China Series B-Chemistry* 50, 790-796 (2007).
- [17] T. F. Wu, T. X. Xie and G. S. Yang, *Characterization of Poly(vinylidene fluoride)/Na⁺-MMT Composites: An Investigation Into the beta-Crystalline Nucleation Effect of Na⁺-MMT*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 47, 903-911 (2009).

- [18] R. Song, D. Yang and L. He, *Effect of surface modification of nanosilica on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Materials Science 42, 8408-8417 (2007).
- [19] W.-J. C. C.-S. H. Jae-Wan Kim. Morphology, crystalline structure, and properties of poly(vinylidene fluoride)/silica hybrid composites. 40, 19-30.
Ref Type: Generic
- [20] X. Cao, *Effect of TiO₂ nanoparticles size on the performance of PVDF membrane*. Applied Surface science 2003-2010 (2006).
- [21] O. T. Alaoui, Q. T. Nguyen, C. Mbareck and T. Rhlalou, *Elaboration and study of poly(vinylidene fluoride)-anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes*. Applied Catalysis A-General 358, 13-20 (2009).
- [22] J. Shen, J. Y. Xi, W. T. Zhu, L. Q. Chen and X. P. Qiu, *A nanocomposite proton exchange membrane based on PVDF, poly(2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid), and nano-Al₂O₃ for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources 159, 894-899 (2006).
- [23] L. Yan, Y. S. Li, C. B. Xiang and S. Xianda, *Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance*. Journal of Membrane Science 276, 162-167 (2006).
- [24] S. K. Jeong, Y. J. Lee and N. J. Jo, *Electrochemical properties of PVDF-based nanocomposite solid polymer electrolytes*. Macromolecular Symposia 249, 167-173 (2007).
- [25] K. P. Pramoda, A. Mohamed, I. Y. Phang and T. X. Liu, *Crystal transformation and thermomechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites*. Polymer International 54, 226-232 (2005).
- [26] W. X. Yu, Z. D. Zhao, W. T. Zheng, B. H. Long, Q. Jiang, G. W. Li and X. W. Ji, *Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride)/Montmorillonite Nanocomposite*. Polymer Engineering and Science 49, 491-498 (2009).
- [27] S. Yano, *Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride)*. Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics 8, 1057-& (1970).
- [28] L. Priya. Poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies. 40, 1682-1689.
Ref Type: Generic
- [29] J. W. Park, Y. A. Seo, I. Kim, C. S. Ha, K. Aimi and S. Ando, *Investigating the crystalline structure of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in PVDF/silica binary and PVDF/poly(methyl methacrylate)/silica ternary hybrid composites using FTIR and solid-state F-19 MAS NMR spectroscopy*. Macromolecules 37, 429-436 (2004).
- [30] S. Schneider, X. Drujon, J. C. Wittmann and B. Lotz, *Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends*. Polymer 42, 8799-8806 (2001).
- [31] E. Roerdink and G. Challa, *Influence of Tacticity of Poly(Methyl Methacrylate) on Compatibility with Poly(Vinylidene Fluoride)*. Polymer 19, 173-178 (1978).
- [32] I. S. Elashmawi and N. A. Hakeern, *Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF*. Polymer Engineering and Science 48, 895-901 (2008).
- [33] C. LÃ©onard, *Hydrogen bonding in PMMA-fluorinated polymer blends: FTi.r. investigations using ester model molecules*. Polymer 26, 1507-1513 (1985).
- [34] D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein and D. C. Wahrmund, *Polymer Blends Containing Poly(Vinylidene Fluoride) .4. Thermodynamic Interpretations*. Polymer Engineering and Science 18, 1225-1234 (1978).

- [35] R. E. Bernstein, C. A. Cruz, D. R. Paul and J. W. Barlow, *Lcst Behavior in Polymer Blends*. *Macromolecules* *10*, 681-686 (1977).
- [36] D. R. Paul and J. O. Altamirano, *Properties of Compatible Blends of Poly(Vinylidene Fluoride) and Poly(Methyl Methacrylate)*. *Advances in Chemistry Series* 371-385 (1975).
- [37] J. Jarray, F. B. C. Larbi, F. Vanhulle, A. Dubault and J. L. Halary, *Thermal and mechanical behavior of amorphous and semicrystalline poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends*. *Macromolecular Symposia* *198*, 103-116 (2003).
- [38] S. Z. Wenchun Fan, *Miscibility and crystallization behavior in blends of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride): Effect of star-like topology of poly(methyl methacrylate) chain*. In. pp. 2580-2593, 2007.
- [39] D. J. Lin, C. L. Chang, C. K. Lee and L. P. Cheng, *Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions*. *European Polymer Journal* *42*, 2407-2418 (2006).
- [40] N. Moussaif and G. Groeninckx, *Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour*. *Polymer* *44*, 7899-7906 (2003).
- [41] W. Li, H. Li and Y. M. Zhang, *Preparation and investigation of PVDF/PMMA/TiO₂ composite film*. *Journal of Materials Science* *44*, 2977-2984 (2009).
- [42] T. Nguyen, *Degradation of Poly[vinyl Fluoride] and Poly[vinylidene Fluoride]*. *25*, 227-275 (1985).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a eu pour objectif la création de matériaux composites à base de nanocharges sphériques de carbonate de calcium précipité (CCP). Au cours de nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude des phénomènes interfaciaux régissant ces systèmes, ainsi que leurs impacts sur les propriétés fonctionnelles des composites, et plus particulièrement les propriétés de transport de ces nanocomposites. Pour ce faire, une analyse fine des relations structure/morphologie/propriétés a été réalisée pour deux matrices polymères de nature chimique différentes : le polylactide (PLA) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

L'état de l'art existant sur les nanocomposites à base de carbonate de calcium a permis d'appréhender les problématiques principales liées à l'élaboration de ces nanocomposites, à savoir l'obtention d'un bon état de dispersion des charges ainsi que de bonnes interactions charge/polymère. Dans le cas des charges carbonate de calcium sphériques, qui possèdent une grande énergie de surface et se trouvent naturellement agrégées, il est souvent indispensable de modifier leur surface afin de favoriser leur dispersion dans une matrice polymère hydrophobe. Ces modifications sont aussi souvent associées à des techniques d'élaboration des nanocomposites qui peuvent contribuer à l'amélioration de la dispersion des charges dans la matrice polymère et à la qualité de l'interface charge/polymère, et par conséquent à l'amélioration des propriétés barrière.

En partant de ces constats, nous avons démontré pour les deux matrices (PLA et PVDF), quels étaient les paramètres essentiels influençant les propriétés de transport des nanocomposites à base de CCP.

Tout d'abord, concernant le choix des CCP, la structure chimique des polymères et leur hydrophobie, nous ont orienté spécifiquement vers :

- Les CCP enrobés acide et poly- ϵ -caprolactone pour le PLA. La poly- ϵ -caprolactone présentant une certaine compatibilité pour le PLA.
- Les CCP enrobés acide stéarique et modifiés par des alcoxy-silanes, en particulier fluorés, pour le PVDF.

Parallèlement et concomitamment à ces modifications de surface, des ajouts de compatibilisants de type poly- ϵ -caprolactone (PCL) et polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été envisagées, respectivement pour les composites à base de PLA et PVDF.

En partant de cette sélection, l'étude de nanocomposites polylactide/carbonate de calcium a permis d'établir plusieurs conclusions. Tout d'abord, afin d'établir de bonnes références, l'étude de la mise en œuvre du PLA en voie fondu et voie solvant a permis de montrer l'influence des conditions de mise en œuvre sur la stabilité du PLA et d'optimiser les conditions de séchage, de température de mélange en mini-extrudeuse pour limiter au maximum la dégradation du polymère. Quel que soit le procédé de mise en œuvre, le PLA est amorphe, il a donc été nécessaire d'effectuer des traitements thermiques induisant la cristallisation de ce polymère. L'étude des propriétés de transport des échantillons de PLA de référence semi-cristallin a montré que le paramètre prépondérant dans l'amélioration de ces propriétés barrière est le taux de cristallinité. Nous avons également montré que les modifications de morphologie cristalline n'impactaient pas sur les perméabilités du PLA.

Ensuite, l'étude des composites PLA/CCP amorphes a montré l'importance du traitement de surface de CCP et de la qualité de l'interface PLA/CCP pour améliorer l'état de dispersion de ces charges ainsi que les propriétés barrière des composites. En effet, en considérant les différents CCP étudiés, une amélioration de leur dispersion a été observée dans le cas des composites PLA/CCP enrobé stéarine. Toutefois, les propriétés de transport de ces mêmes composites se sont révélées mauvaises. A contrario dans le cas des composites PLA/CCP enrobé poly- ϵ -caprolactone, pour lequel nous avons mis en évidence une affinité PLA/CCP importante, les propriétés barrière sont améliorées en regard de celles obtenues pour le PLA pur. Ceci signifie que même si une bonne dispersion des charges est obtenue, le paramètre prépondérant à l'amélioration des propriétés de transport des composites sera la qualité de l'interface. Par ailleurs l'étude des composites PLA/CCP semi-cristallins a montré un léger effet nucléant des CCP sur la cristallisation du PLA. Toutefois, les études des propriétés de transport aux gaz, montre que l'ajout de CCP en tant que domaine imperméable à un effet minime sur la diminution de la perméabilité ($\approx 5\%$) en comparaison de l'effet créé par la cristallisation du PLA ($\approx 40\%$). Cela s'explique par la quantité faible de charge ajoutée dans la matrice PLA (5% en volume).

Enfin, la dernière voie d'amélioration de la dispersion de CCP dans le PLA par l'ajout d'un agent compatibilisant tel que la poly- ϵ -caprolactone (PCL à 3000g/mol et 10% en masse) n'a pas prouvé son efficacité dans l'amélioration de la dispersion des charges. Cependant l'utilisation de poly- ϵ -caprolactone peut être intéressante car elle joue un rôle d'agent nucléant. De plus, la présence de poly- ϵ -caprolactone combinée à celle des charges renforce cet effet nucléant sur le PLA.

En conclusion de cette partie, l'association de CCP enrobée de poly- ϵ -caprolactone, conjointement à l'adjonction de PCL, compatible au PLA, a un impact positif sur l'obtention d'une bonne dispersion de CCP dans le PLA avec une cristallinité améliorée. Toutefois, l'influence sur les propriétés barrière reste à faire évoluer.

Basée sur la même méthodologie, l'étude des composites à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et de CCP modifié a permis de démontrer l'effet positif et original du traitement de surface à base d'alcoxysilane fluoré. Ceci prouve l'intérêt d'apporter des groupements une surface de charge proche de la nature chimique du polymère. De plus, l'ajout de CCP stabilise le PVDF à hautes températures et le traitement de surface permet de limiter les réactions de dégradation par déhydrofluoruration du PVDF en surface des charges, qui sont responsables de la coloration brune des composites.

L'examen des propriétés barrière a montré, là encore, l'impact positif d'une interface de bonne qualité pour les composites PVDF/CCP traité par un alcoxysilane fluoré pour lequel de meilleures propriétés barrière ont été obtenues. Enfin, les autres voies d'amélioration des dispersions étudiées telles que l'ajout de polyméthacrylate de méthyle ou la mise en œuvre par « masterbatch » ont montré leurs intérêts puisqu'elles ont-elles aussi permis de jouer sur la qualité de dispersion des charges. Cependant, dans ces deux cas, aucune amélioration des propriétés barrière des composites n'a été observée, ce qui a permis, une nouvelle fois, de mettre en évidence l'intérêt essentiel de développer une interface forte charge/polymère, au préalable à l'amélioration de la qualité de dispersion des charges pour améliorer les propriétés barrière des matériaux.

En conclusion finale de ce manuscrit, l'élaboration de nanocomposites à base de nanocharges sphériques de carbonate de calcium s'est montré être un challenge intéressant. L'amélioration des propriétés de transport de tels composites est essentiellement dominée par la qualité des

interfaces charge/polymère et la base de ce travail de thèse a été de mettre en évidence l'importance de l'affinité de charges/polymère.

Sur la base de ces résultats, un certain nombre de points mériteraient d'être développés, notamment :

- Le taux de PCL enrobé sur les CCP est de 3% en masse et la masse molaire de cet enrobant est de 3000g/mol. Il serait intéressant de pouvoir moduler ces deux paramètres afin d'évaluer des concentrations et masse molaire optimums qui permettraient d'améliorer la qualité de la dispersion des CCP et de l'interface PLA/CCP, et par voie de conséquence les propriétés barrière.
- Le taux d'alcoxysilane fluoré en surface des CCP modifiés au laboratoire. Il serait intéressant de pouvoir faire évoluer le taux de silice initialement présent sur le CCP afin d'augmenter le rendement de greffage des alcoxysilanes fluorés via les réactions d'hydrolyse-condensation. Ainsi la variabilité de ce taux et ces conséquences sur la dispersion des CCP dans le PVDF pourrait être évalués.
- Dans les ajouts de compatibilisants, une plus large gamme de PCL et de PMMA devrait être étudiée, là encore pour optimiser les systèmes composites.
- Enfin d'un point de vue procédé, la voie masterbatch associé à des outils de mise en œuvre plus performants (extrudeuse pilote) pourrait être considéré.