



HAL
open science

Contrôle moléculaire des instabilités interfaciales lors de la coextrusion de films minces

Stéphanie Vuong

► **To cite this version:**

Stéphanie Vuong. Contrôle moléculaire des instabilités interfaciales lors de la coextrusion de films minces. Polymères. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS165 . tel-01378564

HAL Id: tel-01378564

<https://theses.hal.science/tel-01378564v1>

Submitted on 10 Oct 2016

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY**

préparée à l'Université Paris Sud,
au Laboratoire de Physique des Solides

ÉCOLE DOCTORALE N° 564
Physique en Île-de-France

Spécialité Physique

NNT 2016SACLS165

présentée par

Stéphanie VUONG

**Contrôle moléculaire des instabilités interfaciales
lors de la co-extrusion de films minces**

Soutenue le 21 janvier 2016 à Orsay, devant le jury composé de :

M. Christophe DERAÏL, professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Mme Liliane LÉGER, professeure à l'Université Paris Sud	Co-directrice de thèse
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER, maître de conférence au CNAM	Invité
Mme Brigitte PANSU, professeure à l'Université Paris Sud	Présidente
M. Éric PAPON, professeur à l'Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Frédéric RESTAGNO, chargé de recherche au CNRS	Directeur de thèse

« *Maintenant, il faut conclure. C'est comme avec les hommes...* »
F. R.

Voilàààààà, c'est fini ! C'est ainsi que s'achèvent les meilleures années de ma vie « étudiante ». Elles ont été passées, en particulier, au Laboratoire de physique des solides (LPS). Je voudrais remercier les principaux acteurs qui ont participé à cette réussite et ils resteront gravés dans ma tête ainsi que dans mon cœur.

Tout d'abord, je voudrais remercier mes directeurs de thèse : Frédéric Restagno et Liliane Léger. Frédéric, ta bonne humeur, ta disponibilité et tes encouragements m'ont beaucoup aidée à ne pas baisser les bras. Grâce à tes qualités scientifiques et humaines, tu installes un environnement plaisant dans l'équipe AFPO et c'est pourquoi je ne suis jamais venue à reculons au laboratoire malgré les manips infructueuses qui s'éternisaient. Je n'aurais pas pu tenir jusqu'au bout sans toi.

Liliane, merci d'avoir entraîné mon cerveau à se mettre en mode « ON » pendant l'intégralité des réunions/discussions car chaque phrase venant de vous était un élément de plus pour ma culture scientifique et également source de nouvelles idées d'expériences. Aussi, j'ai eu la chance de profiter pleinement de votre patience et votre pédagogie, lors des séances de cours particuliers sur la physique au moment de la rédaction.

Je souhaiterais remercier Dominique Chandesris et Sylvain Ravy de m'avoir accueillie au laboratoire.

Je voudrais remercier Christophe Derail ainsi qu'Eric Papon d'avoir évalué mon manuscrit en un temps record et pendant les vacances. Merci également à Brigitte Pansu pour avoir présidé le jury. Merci pour ta présence au laboratoire. Merci à Guillaume Miquelard-Gargnier d'avoir participé à ce jury.

Au cours de cette thèse, les réunions semestrielles d'avancée de l'ANR ASPECT m'ont beaucoup appris. J'aimerais ainsi remercier tous les membres de l'ANR et plus particulièrement Rudy Valette, coordinateur scientifique de l'ANR, et Clio Cocquet et Samuel Devisme, ingénieurs chez ARKEMA, sans qui ce projet n'aurait jamais pu voir le jour.

J'ai eu l'occasion de travailler avec plusieurs personnes en dehors du LPS. Je remercie ainsi Nidhal Okhay, Cyrille Sollogoub et Guillaume Miquelard-Garnier pour m'avoir formée et pour m'avoir laissée squatter assez régulièrement votre laboratoire. Merci également à Jean Guilment et Nathalie Chedozeau pour les discussions infra-rouge.

Bien entendu, un immense merci à toute l'équipe AFPO. Sandrine, ton bureau était devenu pour moi un lieu de confiance (« Sandrine, j'ai des problèmes... ») et ta salle de manip un lieu de pétage de plombs (« Sandrine, y a pas de pic!! ») mais je finissais souvent par dire « Merci Mômman ». Merci à Christophe même si au début, je pensais que j'allais être ta secrétaire pendant 3 ans. Merci aussi à mon collègue idéal, Alexis, pour toutes les discussions scientifiques et non-scientifiques qui m'ont tant apportées, Marceau qui a toujours LA bonne blague au bon moment, Hector mon alarme « pause lunch », Lætitia avec qui nous avons commencé en même temps la thèse, les Pauline pour vos passages éclairs et la petite nouvelle Marion.

Et puis, il y a les « moitiés AFPO ». Anaïs, tu n'as pas besoin d'être 100 % AFPO pour que je te porte à 100 % dans mon cœur. Toi, jeune niçoise, moi, vieille chinoise, sur papier, ça ne pouvait pas coller. Et pourtant, ton arrivée m'a donné un second souffle et je me suis sentie plus jeune (« forever young, I wanna be forever young », Alphaville). Merci d'avoir débridé (et c'est le cas de le dire) les thésards. Merci également à Thibaut. Même si je ne serai plus là, tu es toujours le bienvenu à la coloc.

Je remercie également tous les autres thésards du labo avec qui j'ai passé de bons moments lors des soirées pour décompresser des journées infructueuses du labo. Un grand merci à Anaïs (encore une fois, mais tu es partout !!), Nicolas, Guillaume, Aurélien, Sébastien et Alexis de m'avoir accueillie chez vous, grâce à vous, j'ai surmonté L'épreuve de ma vie, survenue au plus mauvais moment, lors de la rédaction et de la préparation de la soutenance... .

Lors de ma thèse, quelques « petites » bricoles ont été réalisées. Je mets « petites » entre guillemets car ce n'étaient pas des « petites » bricoles pour moi mais elles en sont devenues grâce au service ELINSTRU. C'est pourquoi je voudrais adresser les remerciements à Vincent Klein, Sambath Saranga et Jérémie Sanchez. Je voudrais également remercier Amélie Lecchi et Vanessa Delagrangue du service chimique du LPS pour m'avoir dépannée à plusieurs reprises en me prêtant des solvants et réactifs.

Tout le service administratif a été efficace pour les remboursements et autres papiers. Je souhaiterais ainsi remercier Mélanie Decraene et Véronique Thieulart pour leur gentillesse et efficacité.

Enfin, j'exprime également mes remerciements aux personnes extérieures du cadre professionnel et qui m'ont soutenue. Je commence par ma famille, et en particulier mes parents, qui me laissent

depuis toujours une grande liberté sur tout ce que j'entreprends et, en même temps, je sais que je peux toujours compter sur eux. Merci à mes amis, et en particulier Élodie qui a reçu plein de SMS traduisant mes doutes jusqu'à ma deuxième année et demie (et oui, c'était long!).

Résumé

Aujourd'hui, les défauts macroscopiques issus de co-extrusion peuvent être maîtrisés par un jeu de paramètres *process* (pression, température, vitesse d'extrusion...). D'autres défauts, appelés défauts de « granités », cette fois à l'échelle micrométrique peuvent apparaître sur des assemblages de films PP/PP-g-AM/EVOH/PP-g-AM/PP et se traduisent par une baisse de la capacité du film à transmettre une image nette. Ce phénomène laisse les industriels faces à un problème inconnu, ne pouvant même pas comparer la qualité relative des films, de cette manière, ils ne peuvent déterminer la limite acceptable pour le client. Pour contourner ces défauts, le travail de cette thèse a été d'identifier les causes de la perte de qualité du film et les origines de l'apparition de ces défauts.

La première partie de ce travail a été d'installer un test simple à mettre en œuvre, pouvant s'adapter aux lignes de co-extrusion laboratoire des industriels pour classer les films par ordre de qualité optique et de déterminer les causes de l'apparition du défaut de « granité ». Comme la présence de ces défauts est observable indépendamment de la qualité de surface des films et que les épaisseurs globales des films sont régulières, l'observation interne du matériau au microscope optique a été entreprise. Par une analyse systématique de l'amplitude de variation de la couche interne, de la longueur d'onde de cette variation ainsi que la présence ou non de sphérolites, a permis d'établir une corrélation entre l'amplitude de la variation de l'épaisseur interne et la qualité optique du film.

Quant à l'origine de l'apparition de cette déstabilisation de l'épaisseur interne, l'hydrodynamique, la rhéologique, la morphologique, ou bien l'abaissement de la tension interfaciale ont été des hypothèses probables. Nous nous sommes focalisés uniquement sur le processus de déstabilisation par l'abaissement de la tension interfaciale. Les valeurs ont montré que la déstabilisation de l'interface ne pouvait pas venir uniquement de ce paramètre. Cependant, des différences de comportements de tension interfaciale des formulations de liants vis-à-vis de l'EVOH nous pousse à concentrer nos efforts sur la détermination d'une méthode de quantification de copolymères à l'interface, jusqu'ici inexistante.

Ce dernier volet de travaux a été réalisé par une méthode basée sur l'infra-rouge. Nous avons ainsi démontré qu'il est possible de doser les copolymères PP-g-AM-EVOH jusqu'à une concentration de moins de 1 ppm. Cette technique a permis d'accéder au temps de greffage des chaînes de PP-g-AM sur l'EVOH et ainsi valider les résultats de tension interfaciale. Enfin, le dosage de copolymères à l'interface montre une corrélation entre la densité de copolymères interfaciaux et le défaut optique.

Abstract

Today, macroscopic defects from coextrusion can be coped with process parameters (pression, temperature, extrusion speed...). Other defects, called “granity” defects, seen at microscopic scale appeared on assemblies PP/PP-g-AM/EVOH/PP-g-AM/PP and compromise the capacity of the film to give an unblurred image. By this way, industries have to deal with new issu. Without references, they can't have a relative comparison of the films and they can't define the acceptable limit of the quality for their clients. In order to eliminate these defects, the goals of this thesis are to identify the origins of the loss of quality of the coextruded films and the origins of their emergence.

The first part of this work was to set up a simple test which can be adjusted in industrial laboratories of co-extrusion to be able to compare the film qualities so we will be able to work on the origins of the loss of quality. As the defects can be seen either in films with good surface quality or films with bad surface quality, and also as the total thickness of the films is steady, intern observation of the coextruded films by optical microscope were realised. Systematic analysis of amplitude of the variation of the inner layer, the wavelength of these variations and distinguishable spherulites have showed a correlation between amplitude of the variation of the intern layer and quality of the film.

Concerning the origins of the emergence of this destabilisation, several hypothesis were suggested : hydrodynamic issues, rheological issues, morphological issues, decrease of interfacial tension... Just the last one was studied. Values of interfacial tension showed that the destabilisation of interface can't be explained only by the decrease of the interfacial tension. However, different formulations of PP-g-AM behave differently on EVOH regarding the interfacial tension. That is why determination of interfacial copolymers was crucial but so far unknowed.

The last part of the work was to propose an interfacial copolymers titration based on infrared. We have showed that it is possible to determine PP-g-AM-EVOH copolymers with a concentration less than 1 ppm. This method have been the way to figure out the grafting time of PP-g-AM chains on EVOH and so that interfacial tension values can be validated. Finally, titration of the interfacial copolymers have showed a correlation between interfacial copolymers density and optical defects.

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art et généralités	3
1.1 Homopolymères	3
1.1.1 Quelques définitions générales	3
1.1.2 Modélisation d'une chaîne	4
1.2 Fondus de polymères enchevêtrés	6
1.2.1 Définition des grandeurs de base	6
1.2.2 Dynamique des chaînes non enchevêtrées : modèle de Rouse	7
1.2.3 Dynamique des chaînes enchevêtrées : modèle de reptation	8
1.2.4 Rhéofluidification	9
1.3 État solide du polymère : polymère semi-cristallin	9
1.3.1 Séquence de chaîne régulière : maille cristalline	10
1.3.2 Structure des cristallites	10
1.3.3 Sphérolites	11
1.3.4 Mécanisme de cristallisation	11
1.3.5 Cristallisation sous étirement	12
1.3.6 Caractérisation des transitions solide-liquide des polymères semi-cristallins, taux de cristallinité	12
1.4 Mélanges de polymères	13
1.4.1 Thermodynamique statistique des mélanges	13
1.4.2 Comptabilisation des polymères immiscibles par copolymères diblocs	15
1.4.3 Compatibilisation des polymères immiscibles par polymères réactifs	16
1.4.4 Premier rôle des compatibilisants : activité interfaciale	18
1.4.5 Deuxième rôle des compatibilisants : promoteur d'adhésion	20
1.5 La co-extrusion	25
1.5.1 L'outillage	26
1.5.2 Les problèmes rencontrés en extrusion	27
1.6 Défauts de co-extrusion	28
1.6.1 Le défaut d'encapsulation	28
1.6.2 Le défaut d'instabilités interfaciales	29
1.7 Conclusion	32
2 Caractérisation des matériaux	35
2.1 Techniques de caractérisation	35
2.1.1 Structure des molécules	35
2.1.2 Analyse thermique	35
2.1.3 Rhéologie	37
2.2 Matériaux utilisés	39
2.2.1 Polyamide 6	39
2.2.2 poly(éthylène-co-vinyl alcool)	42
2.2.3 Polypropylène	44
2.2.4 PP maléisé et liant	46
2.3 Conclusion	50

3	Caractérisation optique des défauts	53
3.1	Caractérisation qualitative	53
3.1.1	Observation au microscope optique	54
3.1.2	Causes optiques potentielles des défauts	55
3.2	Caractérisation quantitative	58
3.2.1	Mise en œuvre d'un test objectif	58
3.2.2	Résultats	60
3.2.3	Discussion	62
3.3	Conclusion	64
4	Tension interfaciale	67
4.1	État de l'art	67
4.1.1	Goutte pendante	67
4.1.2	Techniques basées sur l'angle de contact	69
4.1.3	<i>Imbedded fiber retraction method</i>	71
4.2	Méthode choisie	71
4.2.1	Analyse de la relaxation des gouttes déformées	71
4.2.2	Sources d'erreurs	75
4.2.3	Expérience de la rétraction de la goutte déformée	78
4.3	Résultats	82
4.3.1	Systèmes non réactifs	82
4.3.2	Systèmes réactifs	84
4.3.3	Tension interfaciale des systèmes liant/EVOH à 235 °C	87
4.3.4	Tension interfaciale des systèmes liant/PA6 à 235 °C	88
4.3.5	Comparaison des valeurs de tension interfaciale entre les liant-3a, liant-1b et liant-o avec l'EVOH.	89
4.4	Conclusion	89
5	Caractérisation de la densité de copolymères à l'interface	91
5.1	État de l'art et généralités	91
5.1.1	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	91
5.1.2	Ellipsométrie	94
5.1.3	Infrarouge	96
5.2	Première tentative de dosage des couches de liants greffés sur des wafers de silicium et analyse de l'épaisseur	102
5.2.1	Principe de l'expérience	102
5.2.2	Wafers terminés OH et NH ₂	103
5.2.3	Conclusions partielles	105
5.2.4	Wafers silanisés	105
5.2.5	Wafers d'or	106
5.3	Deuxième tentative de dosage des couches de liants greffés sur des wafers de silicium et analyse en IR	107
5.4	Dosage des copolymères PA6-PP-g-AM basé sur l'absorption IR en transmission	111
5.4.1	Études préliminaires	112
5.4.2	Étalonnage des copolymères PA6-PP-g-AM à l'interface	114
5.4.3	Dosage de la densité de copolymères PA6-PP-g-AM	116
5.5	Dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM basé sur l'absorption IR en transmission et dissolution sélective de l'EVOH	117
5.5.1	Dissolution sélective des assemblages liant/EVOH	118
5.5.2	Études préliminaires	118
5.5.3	Étalonnage des copolymères EVOH-PP-g-AM	125
5.5.4	Dosage des films co-extrudés	125
5.5.5	Conclusion sur la méthode de dosage de copolymères EVOH-PP-g-AM et de la dissolution sélective	127
5.5.6	Cinétique de greffage	128

5.6 Conclusion	129
6 Discussion générale	131
6.1 Corrélation qualité optique des films et densité de copolymères à l'interface	131
6.2 Corrélation entre greffage et tension interfaciale	132
6.3 Mécanisme de déstabilisation des interfaces internes	135
6.4 Conclusion	135
Conclusion et perspectives	137
Annexe	139

Introduction

Les polymères présentent des propriétés variées très intéressantes pour des applications. L'emballage alimentaire, étudié dans ce travail de thèse est l'un des exemples où un objet simple du quotidien nécessite d'optimiser des propriétés par une connaissance fine des matériaux qui le composent. Par exemple, une barquette en plastique alimentaire doit répondre à plusieurs critères. Tout d'abord, elle doit contenir l'aliment. Ses propriétés mécaniques et de résistance aux chocs sont essentielles et vont lui permettre de rester intact tout au long du transport. Le consommateur attend également qu'elle protège le contenu de l'environnement (vapeur d'eau, oxygène, poussières...) pendant un temps plus ou moins long. Enfin, il est important que l'emballage soit pratique à transporter, à ranger et à débarrasser. Toutes ces propriétés ne peuvent venir d'un seul et unique polymère. C'est pourquoi, plusieurs polymères sont associés en un multi matériau. L'idée d'assemblage de plusieurs polymères est une thématique ancienne. L'avantage d'assembler plusieurs matériaux est de combiner les propriétés des constituants, voire, grâce à un effet de synergie, d'acquies de nouvelles propriétés allant au delà de simples effets additifs.

C'est dans les années soixante qu'est apparu le procédé de co-extrusion, qui permet la fabrication de films minces multicouches de polymères. Il met donc en œuvre plusieurs couches de polymères différents, assemblées à l'état liquide fondu et ne requiert ni solvant ni adhésif. Cependant, les polymères associés étant souvent incompatibles, la tenue mécanique spontanée de l'assemblage est médiocre et la délamination inévitable. Pour surmonter cet inconvénient, un agent de compatibilisation (le liant) est nécessaire pour assurer l'adhésion entre les différentes couches. Au cours du processus de co-extrusion, ces agents d'adhésion se placent à l'interface pour y former un copolymère dibloc, créé de manière *in situ* durant la mise en œuvre. Ce dernier améliore la résistance mécanique de l'assemblage en permettant la transmission des contraintes entre les différentes couches de l'assemblage. Ayant une affinité pour l'interface, il diminue aussi la tension interfaciale. La diffusion de ces compatibilisants vers l'interface est possible car les matériaux sont fondus. Ainsi une bonne maîtrise des propriétés rhéologiques des différents polymères à l'état fondu, ainsi que des mécanismes physico-chimiques aux interfaces est capitale pour contrôler les conditions opératoires afin de continuer à progresser dans ce domaine.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur le système polypropylène/poly(éthylène-co-vinyl alcool (PP/EVOH). Dans ce système, les chaînes de PP greffées anhydride maléique (PP-g-AM) dissoutes dans une matrice de PP font office de liant. L'optimisation du *process* de fabrication des matériaux multicouches PP/EVOH reste un défi car le film final présente souvent des défauts optiques macroscopiques affectant la transparence des films finaux. Ce travail de recherche émane d'un consortium entre trois industriels (ARKEMA, LEYGATECH et BARBIER) et trois laboratoires académiques (INSA-IMP Lyon, ARMINES-CEMEF Sophia Antipolis et LPS Orsay) et a été conduit dans le cadre du projet ANR Aspect, dont le porteur est Rudy Valette du CEMEF. Notre position dans ce consortium est d'être en charge de l'étude de ces instabilités aux échelles nanométriques et micrométriques en cherchant à comprendre les rôles de l'architecture et de la réactivité des copolymères. Ainsi, nous nous sommes posés des questions telles que : quelles sont les différences moléculaires entre les chaînes de PP-g-AM donnant des films à instabilités interfaciales et celles donnant une qualité optique acceptable ? Y a-t-il un lien entre l'architecture du copolymère et les instabilités ? Quel est le rôle de la tension interfaciale ? Comment évolue-t-elle avec la densité de copolymères à l'interface ?

Ces instabilités à l'interface constituent un problème spécifique au système PP/EVOH. Néanmoins ce système semble avoir été peu étudié. L'équipe Adhésion Friction Polymère (AFPO) s'est dotée d'une forte expérience sur la co-extrusion de polymères semi-cristallins incompatibles, compatibilisés par formation *in situ* de copolymères, et plus particulièrement sur le couple PP/Polyamide 6 (PA6),

grâce aux nombreuses collaborations avec Elf Atochem puis ARKEMA. C'est pourquoi, pour certaines expériences, notre travail a été effectué parallèlement avec le système PA6/PP.

Le plan que nous avons suivi pour présenter nos travaux est le suivant. Dans un premier temps, nous ferons une description générale des polymères. Puis, nous présenterons de façon plus détaillée le comportement de ces polymères dans les conditions utilisées dans le cadre de cette thèse.

Dans un second temps, nous ferons une présentation générale des différents matériaux utilisés dans cette thèse ainsi que leur caractérisation.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation optique des défauts de co-extrusion. Elle permettra d'identifier les caractéristiques aux échelles micrométriques des défauts que les consommateurs perçoivent à l'échelle macroscopique. L'identification des entités responsables de la perte de transparence nous guidera à nous focaliser sur l'interface interne PP/EVOH pour les expériences.

Dans un quatrième chapitre, nous tenterons de cerner le rôle de la tension interfaciale sur les défauts optiques en comparant leurs valeurs pour les différents systèmes.

Ensuite, le cinquième chapitre sera consacré à la description des différentes étapes de travail qui ont permis la mise en place d'un protocole original de dosage des copolymères formés à l'interface.

Enfin, nous utiliserons cette méthode de dosage pour caractériser, aux échelles moléculaires, les différents assemblages et les différents liants de l'étude, d'une part en termes de densité de copolymères interfacial dans le film final, et d'autre part en termes de cinétique de formation de ces copolymères. Le dernier chapitre, en corrélant les résultats présentés dans les chapitres 3, 4 et 5, permettra de montrer le lien entre les défauts et la quantité d'agents compatibilisant formés, et de comparer la réactivité des différents agents compatibilisants avec leur plus ou moins grande aptitude à produire des films exempts de défauts.

Nous terminerons en résumant les conclusions tirées lors de cette étude et en donnant les perspectives de ce travail.

Chapitre 1

État de l'art et généralités

Les polymères existent depuis le commencement de la vie. Nous les retrouvons dans l'ADN, les fibres végétales avec les celluloses. . . Depuis le XIX^e siècle, l'homme utilise ces molécules particulières pour fabriquer des matériaux de la vie courante (vêtements, décorations, emballages. . .). En 1839, Charles Goodyear a découvert que les propriétés élastiques du caoutchouc naturel pouvaient être améliorées en introduisant du soufre. De même, depuis les années 1840, le nitrate de cellulose est reconnu pour sa capacité à prendre différentes formes en fonction des conditions de mise en forme (température, pression. . .). Toute cette variété de propriétés est possible grâce à la structure très particulière des molécules de polymère.

Dans cette première partie, nous allons introduire une petite partie des notions de la science de polymères, en nous limitant à ce qui est utile à la compréhension de notre travail de thèse. Après un rappel sur la structure moléculaire d'une chaîne de polymère, nous entrerons plus spécifiquement dans la description des polymères sous leurs différents état : liquide, fondu puis solide. Nous poserons alors les bases des connaissances actuelles permettant de décrire des mélanges de polymères, et les notions de compatibilité, incompatibilité, comportements aux interfaces. Nous terminerons ce chapitre par une description du procédé de co-extrusion, en insistant sur les défauts rencontrés en co-extrusion puisque l'objectif de ce travail de thèse a été de caractériser l'un de ces défauts, dit « défaut de granité ».

1.1 Homopolymères

1.1.1 Quelques définitions générales

Une molécule de polymère est une molécule géante appelée macromolécule et est constituée de l'enchaînement répété d'un ou plusieurs motifs chimiques nommés monomères. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Si l'assemblage de la macromolécule est composé uniquement d'un enchaînement de monomères A-A-A, on parle d'homopolymère. Si la chaîne macromoléculaire est composée de plusieurs monomères A et B par exemple, on parle de copolymère. Si ces monomères sont arrangés aléatoirement, ce sera un copolymère statistique, s'ils sont organisés de manière alternée, ce sera un copolymère alterné, et s'ils sont agencés en bloc, ce sera un copolymère à blocs. Il se peut que ces chaînes comportent des ramifications, on parlera de copolymère branché. Ces différents types de copolymères sont représentés de façon schématique sur la figure 1.1.

En général, pour des raisons liées au mode de synthèse, un échantillon de polymère n'est pas constitué d'une taille unique de macromolécule, à l'inverse des molécules de la chimie ordinaire (exemple H₂O pour l'eau), mais d'une distribution de masses molaires. Pour caractériser la distribution de masses molaires de l'échantillon, on définit en général deux masses molaires moyennes : la masse molaire moyenne en nombre M_n et la masse molaire moyenne en poids M_w . Elles sont définies de la manière suivante :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1.2)$$

Avec n_i le nombre total de molécules de masse M_i dans l'échantillon.

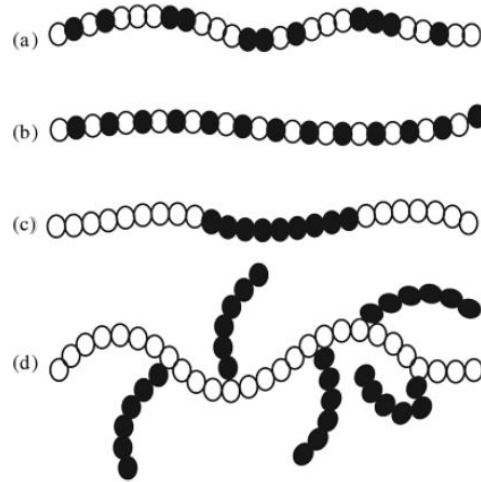


FIGURE 1.1 – Schéma de différentes configurations de copolymères. (a) Copolymère statistique. (b) Copolymère alterné. (c) Copolymère à blocs. (d) Copolymère branché.

Le nombre moyen de motifs moléculaires dans une chaîne de polymère peut être déterminé par le degré de polymérisation N_n :

$$N_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (1.3)$$

$$N_w = \frac{M_w}{M_0} \quad (1.4)$$

Avec M_0 la masse molaire de l'unité de monomère.

La largeur de la distribution en masse est caractérisée par la dispersité définie de la manière suivante :

$$I_P = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.5)$$

Plus le polymère est monodisperse, plus l'indice de polymolécularité se rapproche de l'unité.

1.1.2 Modélisation d'une chaîne

Nous décrivons ici les notions de base de la physique des polymères, partant du comportement d'une chaîne unique isolée pour aller pas à pas vers la description de systèmes multi-chaînes à l'état de solution, de liquide fondu puis de solide.

La position d'un monomère dans une chaîne est influencée par ses proches voisins à cause des contraintes stériques liées aux liaisons covalentes. Localement, une petite succession de monomères correspond à des *minima* de l'énergie de conformation en fonction des angles de liaisons. Si les barrières d'énergie potentielle U_B entre ces *minima* d'énergie conformationnelle sont inférieures à l'énergie thermique $k_B T$, alors le petit ensemble de monomères sondera par fluctuation toutes les conformations possibles. À cette échelle, pour la chaîne entière, ceci se traduira par de très nombreux repliements de la chaîne et par des fluctuations de conformation. On parlera de flexibilité de la chaîne. Ce « désordre », lié aux fluctuations nombreuses de conformation se traduit par une entropie importante, qui peut devenir dominante devant les termes d'énergie interne de la chaîne. La conformation de la chaîne de polymère peut alors être décrite de façon statistique, indépendamment de la nature chimique des monomères.

Chaîne idéale

Une chaîne unique de polymère est considérée comme idéale s'il n'y a aucune contrainte de position relative entre les monomères. On introduit la longueur a d'un monomère. Si les N liaisons entre monomères peuvent effectuer des rotations libres les unes par rapport aux autres, et si on autorise deux monomères à se recouvrir, on dit que la chaîne est infiniment flexible. La conformation d'une telle chaîne est décrite par une marche aléatoire à trois dimensions de N pas (si N est grand) de longueur moyenne a égale à la taille d'un monomère. Pour caractériser cette chaîne de polymère, on définit le vecteur bout-à-bout (illustré dans la figure 1.2) :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (1.6)$$

Avec \vec{r}_i le segment dans l'espace occupé par le $i^{\text{ème}}$ monomère.

Il existe une multitude de conformations qui donnent toutes un vecteur bout à bout différent et comme la chaîne est idéale et isotrope, la moyenne du vecteur bout à bout \vec{R} est nulle. La distance quadratique moyenne R_0 entre les deux extrémités, qui suit une statistique gaussienne, est alors choisie pour caractériser cette chaîne.

$$R_0 = a\sqrt{N} \quad (1.7)$$

Une telle chaîne idéale est ainsi appelé chaîne gaussienne. Elle est gaussienne mais repliée sur elle-même ($R_0 \ll Na$), on dit qu'elle adopte une conformation de pelote statistique.

Pour une chaîne gaussienne, un autre rayon caractéristique est le rayon de la pelote statistique appelé rayon de giration R_g , également représenté dans la figure 1.2. Il est exprimé comme ci-dessous :

$$R_g = a\sqrt{\frac{N}{6}} \quad (1.8)$$

Pour minimiser son énergie libre, une telle chaîne gaussienne maximise son entropie. Lorsqu'on étire une telle chaîne, le nombre de conformations accessibles diminue et son entropie également. Cela implique que son énergie libre augmente. La chaîne possède donc une élasticité d'origine purement entropique.

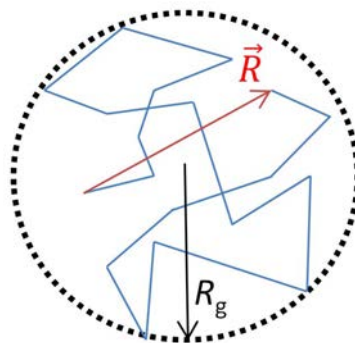


FIGURE 1.2 – Définition du vecteur bout à bout dans une chaîne idéale gaussienne et du rayon de giration.

Chaîne réelle

Pour une chaîne réelle, deux effets viennent compliquer la description statistique. Le premier est lié au fait que les liaisons covalentes réduisent les degrés de liberté de rotation entre les liaisons successives. Le deuxième est le fait que deux monomères ne peuvent occuper le même point de l'espace. Ce dernier effet est à l'origine de ce que l'on nomme les interactions de volume exclu. Elles sont importantes en solution et modifient la relation entre le rayon moyen de la chaîne et l'indice de polymérisation. Elles ne jouent pas un rôle important à l'état liquide fondu. Nous n'en parlerons donc pas de façon plus précise.

Chaîne de Kuhn Pour une chaîne réelle, la conformation locale à l'échelle des monomères, reste contrainte par les liaisons covalentes formées par les plus proches voisins. En conséquence, la position d'un monomère i est influencée par la position du monomère suivant $i + 1$. Cependant, après un certain nombre k de monomères sur la séquence chimique, on peut de nouveau considérer que la position du monomère $i + k$ est indépendante de celle de i . On assimile de cette manière, la chaîne réelle à une chaîne idéale de N_k segments de longueur b_k appelée longueur de Kuhn (figure 1.3). Dans ce cas, la distance quadratique moyenne est la suivante :

$$R_0 = b_k \sqrt{N_k} \quad (1.9)$$

Comme N et N_k sont proportionnels, on garde un rayon moyen qui dépend du degré de polymérisation comme $N^{1/2}$.

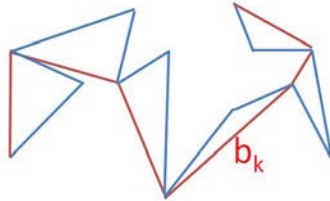


FIGURE 1.3 – Définition de la chaîne équivalente de Kuhn.

Effets de l'environnement de la chaîne en fondu

Dans le cas du polymère à l'état liquide fondu, les monomères sont à empilement compact. La question se pose alors de savoir quelle est la conformation moyenne de chaque chaîne. Cette question a été tranchée expérimentalement en caractérisant par diffusion de neutrons aux petits angles, le rayon moyen d'une chaîne parmi les autres, en fonction du degré de polymérisation. Il a été observé que $R_0 \sim N^{1/2}a$, c'est-à-dire que dans le liquide polymère fondu, les chaînes se comportent comme des chaînes idéales gaussiennes [1]. Ceci a été expliqué de la façon suivante : dans le liquide, si les chaînes ont une conformation de chaînes gaussiennes, elles sont forcément interpénétrées les unes dans les autres. En effet, le volume moyen balayé par une chaîne, de l'ordre de $R_0^3 = N^{3/2}a^3$ est beaucoup plus grand que le volume occupé par les monomères de cette chaîne, de l'ordre de Na^3 . Beaucoup de chaînes traversent donc le volume balayé par une chaîne. Dans ces conditions, les interactions de volume exclu entre deux monomères d'une même chaîne sont totalement écrantées par les interactions de volume exclu avec les monomères des autres chaînes [1].

1.2 Fondus de polymères enchevêtrés

1.2.1 Définition des grandeurs de base

Nous venons de voir que dans le liquide polymère fondu, les chaînes sont fortement interpénétrées. Ceci affecte profondément la dynamique de ces chaînes. En effet, les chaînes ne pouvant pas se traverser les unes les autres, pour permettre que deux molécules initialement interpénétrées se retrouvent fortement séparées (de plus que leur rayon) sous l'effet d'un écoulement, il faudra attendre qu'elles aient fait glisser leurs points de croisement jusqu'aux extrémités de chaînes, par fluctuation successives afin de devenir indépendantes les unes des autres. Cette image de chaînes devant coulisser l'une par rapport à l'autre pour se dégager de leur interpénétration est à la base de la notion d'enchevêtrement et du modèle de reptation proposé par P. G. de Gennes [1] et S. Edwards et M. Doi [2] pour expliquer le comportement rhéologique spécifique des liquides polymères fondus.

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés de nombreuses fois à travailler en fondu, c'est pourquoi nous décrivons maintenant les principales caractéristiques du comportement dynamique des polymères à l'état liquide fondu. Pour étudier ces comportements, il est commun d'imposer un cisaillement et d'observer la réponse à cette déformation de cisaillement. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est défini comme le rapport de la vitesse de sollicitation sur l'épaisseur du liquide cisailé. La réponse en

terme de contrainte, σ , des matériaux à une déformation de cisaillement est complexe. Contrairement aux fluides simples comme l'eau, où la réponse est constante dans le temps et ne dépend pas du cisaillement, dans ce cas une viscosité constante est déterminée, dans le cas des polymères, la viscosité dépend du taux de cisaillement.

Nous avons vu que les chaînes dans le liquide fondu étaient interpénétrées les unes dans les autres. C'est l'origine de la notion d'enchevêtrement, qui permet de prendre en compte la gêne mutuelle au mouvement des monomères que s'imposent des chaînes interpénétrées, ne pouvant se traverser les unes les autres. Cette gêne se traduit par l'existence d'un temps caractéristique, dit temps terminal (T_t) qui dépend fortement de la longueur des chaînes, et qui sépare, dans la réponse d'un fondu de polymère à une marche de déformation, une réponse de type élastique aux temps courts (les chaînes n'ont pas le temps de coulisser les unes par rapport aux autres) d'une réponse de type visqueux aux temps longs. La figure 1.4 montre la réponse en contrainte d'un liquide fondu de polymères en fonction du temps à une marche abrupte de déformation. Dans la suite, nous présentons brièvement la dynamique d'une chaîne gaussienne unique, la description de Rouse, puis le modèle de reptation.

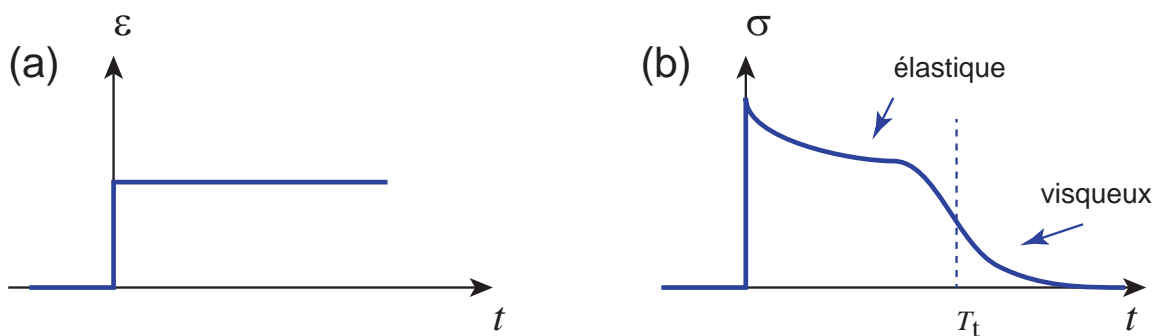


FIGURE 1.4 – Réponse en contrainte d'un liquide fondu de polymères en fonction du temps (représentée à droite (b)) à une marche de déformation (représentée à gauche (a)).

1.2.2 Dynamique des chaînes non enchevêtrées : modèle de Rouse

Rouse utilise la représentation d'une chaîne de polymère par des oscillateurs harmoniques correspondants aux segments de Kuhn. La chaîne est donc représentée par N billes liées entre elles par des ressorts identiques de longueur a . Il suppose que les billes interagissent entre elles uniquement par l'intermédiaire de ressorts qui les connectent et ne subit ni aucun obstacle, ni aucune contrainte topologique, mais uniquement une force de friction ζ liée au milieu visqueux dans lequel bougent les monomères. Le coefficient de friction de la chaîne de Rouse est alors la somme des contributions de toutes les billes. On a :

$$\zeta_{\text{Rouse}} = N\zeta \quad (1.10)$$

Avec ζ le coefficient de friction de chaque bille.

Le coefficient de diffusion de cette chaîne est défini par une relation d'Einstein (sans les préfacteurs) :

$$D_{\text{Rouse}} = \frac{k_B T}{\zeta_{\text{Rouse}}} \simeq \frac{k_B T}{N\zeta} \quad (1.11)$$

Le temps caractéristique que met la chaîne à diffuser sur une distance équivalente à sa taille R est nommé le temps de Rouse, τ_{Rouse} . Il s'exprime de la manière suivante :

$$\tau_{\text{Rouse}} \simeq \frac{\zeta a^2 N^2}{k_B T} \quad (1.12)$$

Avec $\frac{\zeta a^2}{k_B T}$ le temps caractéristique de mouvement d'une bille sur sa taille a . On peut caractériser le mouvement d'une telle chaîne dans un liquide de monomères de viscosité η tel que :

$$\zeta = a\eta \quad (1.13)$$

Ce modèle est un modèle de chaîne unique. Il peut décrire la dynamique de chaînes courtes, constituant un fondu de chaînes non enchevêtrées. Pour des chaînes longues, il faut prendre en compte les enchevêtrements.

1.2.3 Dynamique des chaînes enchevêtrées : modèle de reptation

La dynamique des fondus de chaînes enchevêtrées est décrite par le modèle de reptation proposé par de Gennes [1].

Dans un fondu contenant plusieurs chaînes, la diffusion d'une chaîne est affectée par la présence d'autres chaînes car elles sont interpénétrées et ne peuvent se traverser les unes les autres. Le modèle de reptation considère que les chaînes environnantes sont des obstacles que la chaîne modélisée ne peut traverser. Ces obstacles sont pris en compte en définissant un tube de diamètre d_{tube} dans lequel est piégée la chaîne test et qui représente l'enveloppe des contraintes topologiques imposées par les chaînes voisines [1]. À une échelle inférieure ou comparable au diamètre du tube, les mouvements d'un monomère de la chaîne test sont libres et peuvent prendre toutes les directions, mais à une échelle supérieure au diamètre du tube, la chaîne ne peut que glisser le long du tube tel un serpent, ne pouvant pas s'en échapper latéralement (figure 1.5). Le diamètre du tube défini par la distance entre enchevêtrements, et le nombre moyen de monomères par enchevêtrement, N_e :

$$d_{\text{tube}} = aN_e^{1/2} \quad (1.14)$$

La chaîne contenant N monomères (N plus grand que le nombre moyen d'enchevêtrements N_e) peut être divisée en $\frac{N}{N_e}$ sections de diamètre d_{tube} de manière analogue à la chaîne découpée en N monomères de taille a . La chaîne peut être également décrite par une marche aléatoire tel que le rayon de la chaîne contenu dans ce tube vaut :

$$R_{\text{tube}} \simeq d_{\text{tube}} \sqrt{\frac{N}{N_e}} \simeq a\sqrt{N} \quad (1.15)$$

À l'intérieur du tube, les mouvements sont libres, la diffusion des monomères peut alors être décrite aux échelles inférieures par la diffusion de Rouse d'équation 1.11.

Par des mouvements élémentaires aux extrémités des chaînes, la chaîne met un certain temps pour renouveler complètement son tube. Ce temps est défini par le temps de reptation τ_{Rep} :

$$\tau_{\text{Rep}} \simeq \frac{\zeta a^2 N^3}{k_B T N_e} = \tau_e \left(\frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (1.16)$$

Avec τ_e le temps de diffusion de Rouse de la portion de N_e monomères. Il peut être défini comme $\tau_e = \tau_0 N_e^2$, avec τ_0 le temps de diffusion d'un monomère sur sa taille.

À partir de l'expression 1.13, le temps de reptation devient :

$$\tau_{\text{Rep}} \simeq \frac{\eta a^3 N^3}{k_B T N_e} \simeq \tau_0 \frac{N^3}{N_e} \quad (1.17)$$

En assimilant aux temps inférieurs à τ_{Rep} , les chaînes interpénétrées à un élastomère réticulé, dont la distance entre points de réticulation serait d_t , on exprime le module élastique transitoire du fondu par l'expression suivante :

$$G = \frac{k_B T}{a^3 N_e} \quad (1.18)$$

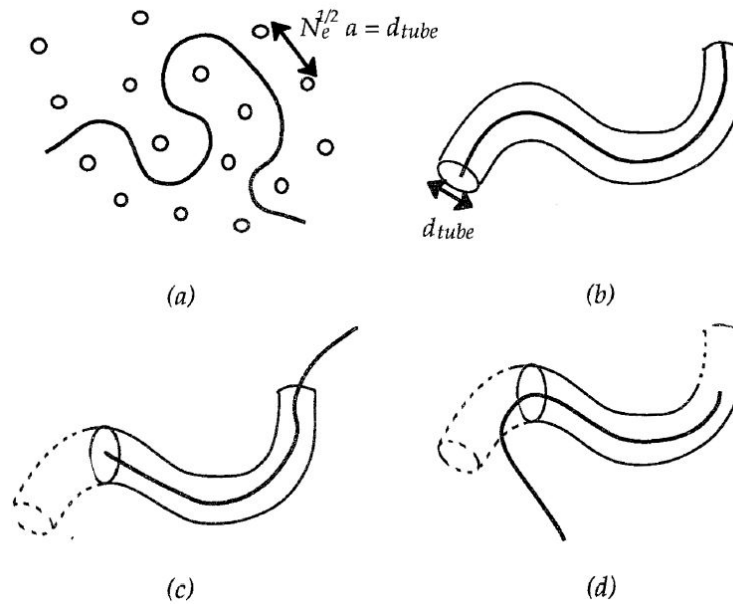


FIGURE 1.5 – Modèle de reptation. (a) Une chaîne de polymère est contrainte par ses voisins représentées par des obstacles fixes. Ces obstacles premiers voisins de la chaîne permettent de définir un tube à chaque instant (b), (c) et (d). Par fluctuations thermiques, la chaîne renouvelle son tube.

1.2.4 Rhéofluidification

Les propriétés viscoélastiques des polymères sont le résultat de cette dynamique des chaînes contrôlée par les enchevêtrements. En effet, lorsque les conformations des chaînes de polymères sont écartées de leur équilibre, il leur faut du temps pour bouger suffisamment les unes par rapport aux autres pour perdre la mémoire de l'environnement initial. Tant que cette mémoire de l'environnement initial n'est pas effacée, le fluide réside à la déformation et transmet les contraintes. En utilisant la description du tube de Doi et Edwards [2], quand un fondu de polymère est soumis à un cisaillement, les tubes des chaînes s'étirent. La première étape de relaxation est une rétraction dans le tube déformé puis les chaînes s'échappent complètement au bout du temps de reptation. C'est uniquement à ce moment-là que la chaîne perd la mémoire du tube initial et que la contrainte est totalement relaxée.

En reprenant la réponse à une marche de déformation, aux temps longs supérieurs au temps de reptation, les chaînes ont le temps de changer de conformation au sein du tube et de glisser le long de leur tube initial. Le système se comporte comme un liquide simple, caractérisé par sa viscosité newtonienne et égale à la viscosité à cisaillement nul η_0 . *A contrario*, aux temps courts inférieurs au temps de reptation, les chaînes n'ont pas le temps de glisser les une par rapport aux autres, et le système a une réponse élastique. Les chaînes restent étirées sous l'effet du cisaillement.

En cisaillement continu, si le taux de cisaillement est plus petit que le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c = \frac{1}{\tau_{\text{Rept}}}$, les chaînes peuvent en permanence relaxer l'étirement que le cisaillement tente de leur imposer. La viscosité est constante et égale à ν_0 . Si le taux de cisaillement est plus grand que le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, les chaînes n'ont plus le temps de relaxer leur étirement, et la viscosité diminue car le nombre d'enchevêtrements entre chaînes étirées diminue avec le taux d'étirement.

1.3 État solide du polymère : polymère semi-cristallin

Lorsque l'on abaisse la température du fondu, le matériau polymère, comme tout matériau, tend à cristalliser. Cependant, l'existence des enchevêtrements, et donc de temps caractéristiques longs pour le mouvement de chaînes ralentit le processus d'organisation des monomères, au moins aux échelles spatiales comparables à la taille des chaînes. Le résultat est l'état semi-cristallin. En effet, un matériau polymère ne peut être totalement cristallisé à partir du fondu. Le développement de la cristallinité dépend de la régularité de structure du polymère. Si à l'échelle du polymère, la macromolécule n'a pas de régularité comme le polypropylène atactique (les fonctions CH_3 aléatoirement réparties le long

du squelette carboné) par exemple, la cristallisation est impossible. Il existe également des cas où la structure de base des polymères possède une régularité, mais du fait du refroidissement rapide, les monomères restent totalement dans un état désordonné métastable, où les possibilités de mouvements de chaîne à grande échelle sont supprimées. On parle alors de polymère à l'état solide amorphe.

Nous décrirons la structure cristalline des polymères à différentes échelles avant de nous focaliser sur la cristallisation d'un matériau à partir d'un fondu de polymère et enfin de détailler le cas particulier de la cristallisation sous étirement.

1.3.1 Séquence de chaîne régulière : maille cristalline

Pour pouvoir cristalliser, la macromolécule doit avoir une certaine régularité moléculaire, des liaisons intermoléculaires s'organisant en un réseau cristallin ordonné. L'interaction entre les molécules dépend grandement de la distance qui les sépare et l'architecture de la maille cristalline est influencée par la conformation locale de la chaîne et par l'encombrement stérique de ses substituants.

La présence de liaisons covalentes sur l'axe de la chaîne implique une anisotropie des interactions entre monomères lors de la formation du cristal. Ceci se traduit par une anisotropie de croissance cristalline et par une organisation en lamelles cristallines.

1.3.2 Structure des cristallites

L'épaisseur des lamelles cristallines est plus faible que le rayon d'une chaîne de polymère, de l'ordre de quinze nanomètres. L'élucidation de l'organisation cristalline exacte des polymères a pris du temps. Grâce à l'avènement des méthodes d'analyse en rayon X, W. A. Sisson [3] a observé que les cristaux sont très imparfaits, mais ce n'est que plus tard, avec K. Herrmann *et al.* [4] qu'un premier modèle acceptable a été introduit. Le modèle, appelé modèle des micelles à franges, est représenté dans la figure 1.6. Les cristallites de l'ordre de quelques angströms sont au milieu des zones de désordre appelées zones amorphes. Les chaînes sont assez longues pour appartenir à plusieurs cristallites.

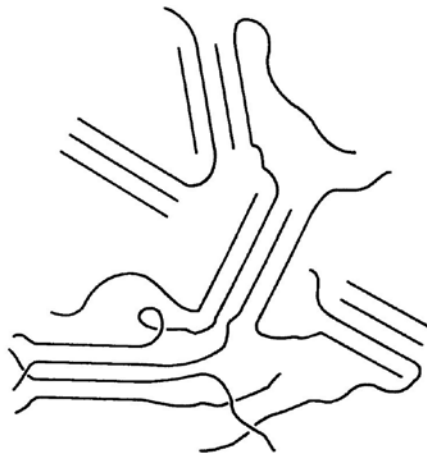


FIGURE 1.6 – Micelles à franges.

Keller [5] en fabriquant des cristaux de polyéthylène de 100 Å à 200 Å montre que les cristallites peuvent s'arranger à plus grande échelle que ce que proposait Herrmann. En effet, il observe que les axes de la chaîne de polymères sont essentiellement perpendiculaires aux faces du cristal. Le modèle des chaînes repliées (*folded-chain model*) apparaît alors.

On sait aujourd'hui que les zones cristallines s'organisent en lamelles dans lesquelles les chaînes de polymères se trouvent orientées et repliées donnant une épaisseur typique de lamelles de 10 à 20 nm (figure 1.7). Les chaînes de polymères peuvent soit appartenir à une seule lamelle soit appartenir à plusieurs, auquel cas, elles sont appelées « molécule-lien ». Les lamelles sont fortement connectées par l'enchevêtrement des chaînes dans les zones amorphes et ces interconnexions donnent les propriétés mécaniques du matériau.

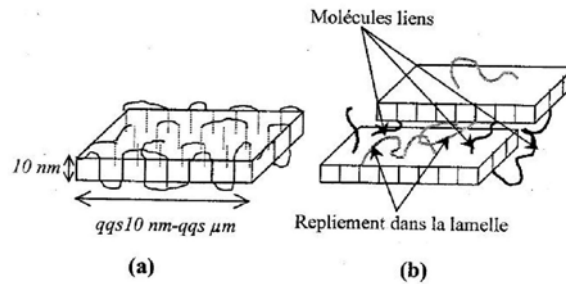


FIGURE 1.7 – Représentation schématique des chaînes de polymères organisées en lamelle (a) et de l'arrangement des chaînes de polymères dans les lamelles interconnectées par les enchevêtrements de chaînes où les chaînes appartiennent à deux lamelles (b).

1.3.3 Sphérolites

Lorsqu'un matériau polymère cristallise à partir d'un fondu de polymère, une morphologie cristalline spécifique est observée. En effet, les interactions inter chaînes font que pour une chaîne donnée, il lui est impossible de se replier indépendamment des autres chaînes pour incorporer n'importe quelle lamelle. En conséquence, les lamelles ne peuvent croître que radialement à partir d'un centre de germe de cristallisation. La cristallisation se présente donc sous forme d'amas sphériques appelés sphérolites (figure 1.8).

Les lamelles sont rangées parallèlement aux rayons des sphérolites avec l'axe des chaînes orienté dans la direction tangentielle (figure 1.9). Entre les lamelles, se trouvent des régions amorphes. Au début du processus de cristallisation, les sphérolites sont sphériques car ils se développent dans toutes les directions de l'espace, mais à la fin de cristallisation, les sphérolites se touchent à empilement compact ce qui cause une forme sphérique imparfaite.

1.3.4 Mécanisme de cristallisation

La cristallisation se fait en deux étapes : la nucléation du cristal puis sa croissance. Au moment de la nucléation, les portions de chaînes s'ordonnent créant des régions appelées *nucléi* ou germes de cristallisation. Plus la température de cristallisation est basse, plus le nombre de germes de cristallisation est élevé. Concernant la croissance des cristaux, on distingue la nucléation primaire ou homogène de la nucléation secondaire ou hétérogène. La première est l'agencement des chaînes sans facteur extérieur (les chaînes de polymère s'alignent seules) alors que la seconde est l'agencement des chaînes grâce à un agent extérieur (une impureté par exemple). La croissance se traduit simplement par l'augmentation du rayon des sphérolites. La taille des sphérolites est donc variable selon le polymère et selon les conditions de refroidissement.

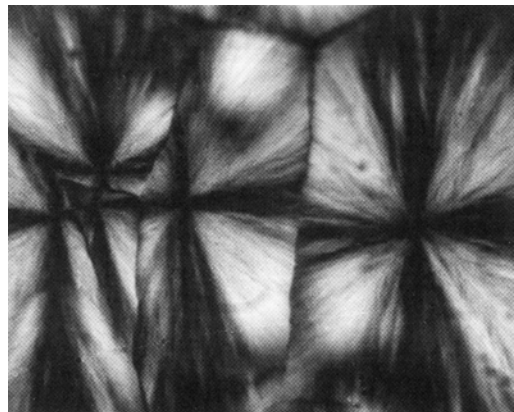


FIGURE 1.8 – Sphérolites de polyéthylène basse densité observés entre polariseurs croisés [6].

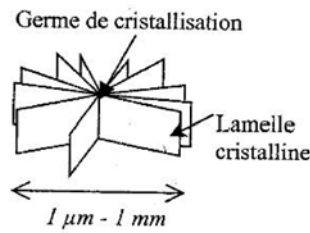


FIGURE 1.9 – Schéma d'organisation de lamelles lors de la cristallisation à partir d'un fondu.

1.3.5 Cristallisation sous étirement

Une cristallisation sous contrainte diminue l'entropie des chaînes gaussiennes et donc l'ordre des chaînes se trouve augmenté. Ainsi, la barrière énergétique de formation du germe cristallin est plus faible dans le cas d'un étirement par rapport au cas non étiré et la germination se fait non seulement en plus grand nombre, mais également à une température de cristallisation plus élevée. L'élongation des macromolécules à l'état fondu lors d'un étirage uniaxial (figure 1.10) ou biaxial (figure 1.11) provoque une anisotropie de croissance des lamelles cristallines. Les sphérolites sont alors allongés (figure 1.12). Quand l'orientation est très prononcée, la structure obtenue est une structure fibrillaire.

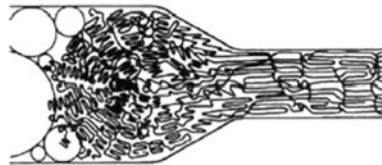


FIGURE 1.10 – Effet de l'étirage uniaxial sur l'orientation des chaînes de polymère à l'état semi-cristallin.



FIGURE 1.11 – Effet de l'étirage biaxial sur l'orientation des chaînes de polymère à l'état amorphe.

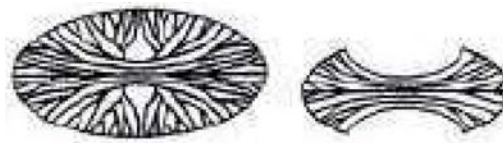


FIGURE 1.12 – Schéma des sphérolites aplatis dû à l'étirage.

1.3.6 Caractérisation des transitions solide-liquide des polymères semi-cristallins, taux de cristallinité

La perte de cohésion d'un matériau polymère semi-cristallin a lieu à la température de fusion T_f des zones cristallines qui se situe au-dessus de la température de transition vitreuse. Cette température de fusion dépend donc de la cristallinité du matériau : deux matériaux constitués de même polymère peuvent avoir une température de fusion différente selon leur préparation (et en particulier, selon la cinétique de refroidissement). Enfin, on mesure souvent une plage de température de fusion due à l'imperfection de l'organisation des lamelles et à la disparité de la taille des polymères. On voit qu'un point important de ce type de polymère est le taux de cristallinité χ . Il représente la quantité de la phase cristalline dans l'échantillon et il est mesuré par des méthodes fondées sur les différences de

propriétés physiques entre les parties amorphes et cristallines (densité, capacité à diffracter les rayons X, propriétés thermiques...).

1.4 Mélanges de polymères

Chaque polymère a ses propres caractéristiques, en fonction de la conformation des chaînes et de leur nature chimique. Les scientifiques ont alors cherché à les mélanger ou les assembler pour associer les propriétés intrinsèques de chaque polymère que compose un matériau et ainsi bénéficier de propriétés souvent antagonistes dans un même matériau. Cependant, il est très difficile d'associer plusieurs polymères car ils sont très souvent immiscibles du fait de la taille de ces macromolécules et des répulsions entre les chaînes. Nous allons expliquer dans cette partie en quoi les polymères sont essentiellement immiscibles en commençant par décrire la thermodynamique des mélanges de petites molécules pour aller vers la thermodynamique des macromolécules afin de faire apparaître les différences entre ces deux systèmes. Puis, suivra la description de la manière dont on peut compatibiliser de tels polymères, par ajout de copolymères diblocs, puis celle utilisé dans cette thèse (et dans l'industrie), par ajout de polymères réactifs. Nous terminerons en évoquant les conséquences interfaciales et sur l'adhésion d'une telle compatibilisation.

1.4.1 Thermodynamique statistique des mélanges

Pour savoir si un mélange de deux composés se fait spontanément ou pas, il faut comparer l'entropie de mélange à l'enthalpie de mélange qui s'y oppose. Le mélange est donc gouverné par l'enthalpie libre de mélange ΔG_M :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1.19)$$

Avec ΔH_M l'enthalpie de mélange, T la température et ΔS_M l'entropie de mélange.

Le terme entropique est déterminé à partir du nombre de configurations des molécules placées dans le réseau de Hildebrandt et Scott [7] grâce à la relation de Boltzmann :

$$\Delta S_M = k_B \ln \Omega \quad (1.20)$$

Avec Ω le nombre d'arrangements possibles et k_B la constante de Boltzmann.

Petites molécules

Pour un mélange de petites molécules A et B, le système passe de n_A molécules de A disposées sur un réseau comportant n_A sites et n_B molécules de B disposées sur un réseau comportant n_B sites avant le mélange à n_A molécules A et n_B molécules B disposées sur un réseau comportant $n = n_A + n_B$ sites. Si A et B sont de tailles comparables et s'il n'y a pas de variation de volume au mélange (figure 1.13), l'augmentation d'entropie provient juste de l'accroissement du volume disponible lors du mélange, les molécules A et B pouvant se placer aléatoirement sur les sites du réseau total. Le terme entropique est donc :

$$\Delta S = -k_B \left(n_A \ln \left(\frac{n_A}{n} \right) + n_B \ln \left(\frac{n_B}{n} \right) \right) \quad (1.21)$$

Si les fractions molaires $X_A = \frac{n_A}{n}$ et $X_B = \frac{n_B}{n}$ sont connues, l'équation 1.21 s'écrit alors :

$$\Delta S = -nR(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.22)$$

Ce terme entropique est le seul effet du mélange si la solution est idéale. Mais en solution régulière, c'est-à-dire en supposant qu'il n'y a pas d'autres effets entropiques que ceux du mélange et qu'il n'y a pas de variation de volume du mélange, en raison des interactions entre molécules, il est nécessaire de prendre en compte l'enthalpie de mélange qui s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta E = nW X_A X_B \quad (1.23)$$

Avec $W = zN_{\text{Avogadro}}w$ la variation d'énergie par mole due au mélange, avec z le nombre de coordinations et w la moitié de l'énergie de remplacement d'une paire AA et une paire BB par deux paires AB.

La variation de l'énergie libre de mélange qui nous indiquera si le mélange est favorable ou défavorable s'écrit donc de la façon suivante :

$$\Delta G = nWX_A X_B + nRT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.24)$$

On remarquera que dans ce modèle de solution régulière (avec l'hypothèse de mélange aléatoire), les effets de mélange, à W donné, ne dépendent que des fractions molaires.

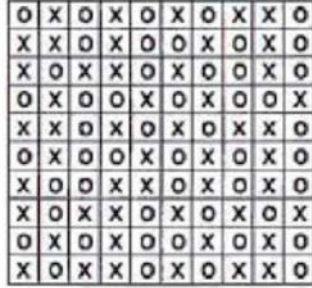


FIGURE 1.13 – Réseau d'Hildebrandt et Scott pour deux petites molécules.

Macromolécules

Dans le cas des macromolécules, la description diffère de celle des solutions idéales et régulières de petites molécules par le fait que tous les monomères d'une même chaîne doivent occuper des sites adjacents dans le réseau (figure 1.14). Cela restreint le nombre de configurations accessibles aux mélanges. Pour tenir compte de ce facteur, Flory et Huggins [8] estiment la restriction de configuration et montrent qu'il faut diviser chaque terme entropique par l'indice de polymérisation du polymère correspondant. Ils introduisent les fractions volumiques dans le modèle au lieu des fractions molaires. Le lecteur pourra suivre pas à pas les étapes pour montrer que les mélanges de macromolécules sont presque toujours incompatibles dans l'ouvrage [9], nous en donnons ici uniquement la conclusion.

Concernant le terme d'énergie de mélange, ils supposent que la proportion de monomères B autour d'un monomère A est identique à la fraction de B dans le mélange (hypothèse du champ moyen). L'expression de l'énergie de mélange est :

$$\Delta E = nW\Phi_A\Phi_B \quad (1.25)$$

Avec Φ_i la fraction volumique de la molécule i .

L'enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G = nW\Phi_A\Phi_B + nRT \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right) \quad (1.26)$$

Avec N_i le degré de polymérisation du polymère i .

En introduisant le paramètre d'interaction de Flory $\chi = \frac{W}{RT}$, l'expression de l'enthalpie libre de mélange 1.24 devient :

$$\frac{\Delta G}{nRT} = \chi\Phi_A\Phi_B + \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right) \quad (1.27)$$

Il y a donc compétition entre le terme enthalpique ($\chi\Phi_A\Phi_B$) qui contribue à séparer les phases et le terme entropique ($\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B$) qui contribue à mélanger les phases. Pour un mélange spontané, il faudrait que $N\chi < 2$ (si $N_A = N_B = N$) avec N très grand. Si on considère que le degré de polymérisation est de l'ordre de 1000, le paramètre d'interaction doit être au maximum de l'ordre du 10^{-3} . Or, en raison des interactions de Van der Waals ou dipolaires, χ est souvent de l'ordre de l'unité. C'est pour cela que deux polymères sont presque toujours immiscibles.

Il est donc quasi impossible de fabriquer des alliages de polymères à la manière des alliages métalliques car il en résulterait une séparation de phase et une absence d'adhérence entre les phases. Il existe plusieurs manières de rendre compatible deux homopolymères immiscibles et ainsi de faciliter un mélange de polymère plus ou moins stable. Les règles qui régissent la compatibilité et l'incompatibilité sont semblables dans le cas des mélanges de polymères et dans la fabrication d'un assemblage de différentes couches de polymères. Nous décrivons maintenant quelques-unes d'entre elles.

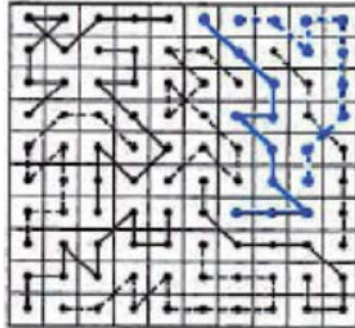


FIGURE 1.14 – Réseau d'Hildebrandt et Scott pour un mélange de deux macromolécules.

1.4.2 Comptabilisation des polymères immiscibles par copolymères diblocs

Une manière de voir l'effet de compatibilisation des copolymères à blocs est d'observer la dispersion d'un homopolymère dans un autre. R. Fayt *et al.* [10] ont étudié l'émulsification du polystyrène (PS) dans le polyéthylène basse densité (LDPE) en présence de copolymères styrène-butadiène. Sans copolymère, on peut obtenir une dispersion, mais après refroidissement, les gouttelettes dispersées n'ont aucune adhésion avec la matrice. À l'ajout de 5% en masse du compatibilisant styrène-butadiène, la taille des gouttelettes est fortement diminuée et l'adhésion se trouve significativement améliorée.

Une difficulté de ce type d'approche est la tendance qu'ont ces copolymères à former des micelles dans les homopolymères. En effet, initialement, les copolymères sont introduits dans l'un des deux homopolymères. Du fait d'une partie fortement incompatible à l'homopolymère et l'autre partie fortement compatible, les copolymères s'organisent en micelles. La présence de ces micelles peut induire une augmentation de la viscosité des homopolymères et surtout ralentir la migration des copolymères vers l'interface, puisque ce sont des micelles et non des molécules isolées qui sont transportées vers l'interface. Ces entités sont souvent difficiles à détruire, et la migration d'un copolymère venant d'une telle micelle est impossible à des temps raisonnables.

Ce phénomène a été étudié par Shull *et al.* [11, 12]. Nous résumons brièvement ici leurs travaux. Considérons une interface plane composée d'un polymère A d'épaisseur e_A et de polymères B d'épaisseur e_B . Les copolymères A-B vont se placer à l'interface lorsqu'ils sont introduits dans le milieu. On définit l'excès de copolymères à l'interface (par rapport au système sans copolymère) z^* . Il est fonction de la fraction volumique à l'équilibre dans la matrice Φ_∞ .

$$z^* = \int_0^\infty [\Phi(x) - \Phi_\infty] dx \quad (1.28)$$

Avec $\Phi(x)$ la fraction volumique du copolymère en coordonnée x de l'échantillon si l'échantillon est représenté comme dans la figure 1.15, Φ_∞ la fraction volumique du copolymère dans la matrice.

Shull *et al.* [12] travaillent sur l'interface d'homopolymères PS/poly(2-vinylpyridine) (PVP) renforcée par le copolymère polystyrène deutéré (dPS)/PVP. Ils observent qu'en dessous d'une fraction volumique seuil Φ_C^{PS} de copolymères dPS/PV dans le PS (égale à 4,5%), le copolymère est guidé par l'attraction du bloc dPS du copolymère vers le côté PS de l'interface et l'attraction du bloc PVP du copolymère vers le côté PVP de l'interface. En dessous de cette valeur seuil, une seule région d'excès de copolymère est observée à l'interface PS/PVP. Au-dessus de cette concentration seuil, une autre zone d'excès de copolymères apparaît à la surface libre (figure 1.16). Les auteurs interprètent ce résultat par la formation d'une structure organisée comme des micelles stabilisées par des copolymères situées à la

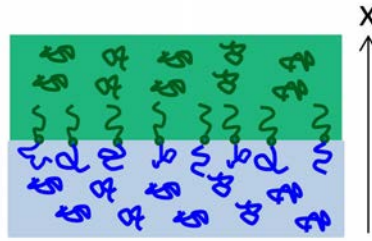


FIGURE 1.15 – Représentation de l'axe x dans les travaux de Shull *et al.* [11, 12].

surface. Cette interprétation a été confirmée par une observation au microscope électronique à transmission (TEM), illustrant la forte tendance des copolymères à s'organiser en micelles, et la stabilité de ces structures.

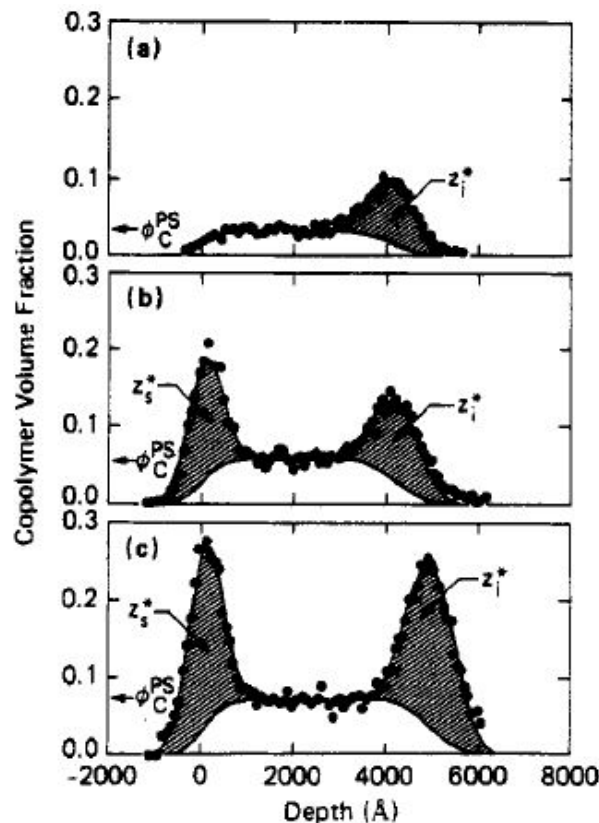


FIGURE 1.16 – Distribution de copolymère dPS-PVP dans la profondeur de l'échantillon PS/PVP. Si z_i^* est l'excès de copolymère à l'interface et z_s^* est l'excès de copolymère à la surface, (a) $\Phi_C^{\text{PS}} = 3,2\%$, $z_i^* = 10 \text{ nm}$, $z_s^* = 0$, (b) $\Phi_C^{\text{PS}} = 5,7\%$, $z_i^* = 13,4 \text{ nm}$, $z_s^* = 15 \text{ nm}$ (c) $\Phi_C^{\text{PS}} = 7,0\%$, $z_i^* = 27 \text{ nm}$, $z_s^* = 24 \text{ nm}$

Dans la pratique, le temps de migration des copolymères diblocs vers l'interface où ils agissent sur la compatibilisation des homopolymères est très long et d'autant plus que la viscosité des homopolymères est grande. Il n'est donc pas très efficace, d'un point de vue industriel, de provoquer la compatibilisation entre deux homopolymères par ajout de copolymères diblocs dans l'une des deux phases.

1.4.3 Compatibilisation des polymères immiscibles par polymères réactifs

Pour palier à la lenteur de migration vers l'interface des copolymères diblocs, l'industrie préfère réaliser la compatibilisation en formant les copolymères directement à l'interface, au moyen de polymères réactifs. Il s'agit de créer des liaisons covalentes entre un polymère réactif compatible avec l'un des deux homopolymères et susceptible de réagir chimiquement avec l'autre homopolymère. Si les homopolymères à compatibiliser sont A et B, l'ajout du polymère réactif aura une partie C compatible

avec l'un des homopolymères (disons A) et une partie D pouvant réagir avec l'autre homopolymère (disons B). Le copolymère interfacial est donc produit *in situ* directement à l'interface. Plusieurs positions des groupements réactifs sont possibles et sont résumées dans la figure 1.17. L'exemple 1 décrit une addition d'un polymère réactif en bout de chaîne générant un copolymère dibloc, l'exemple 2 expose une addition d'un polymère en bout de chaîne générant un copolymère greffé, l'exemple 3 montre une addition d'un polymère contenant un groupement pendent réactif donnant un copolymère greffé et l'exemple 4 montre une addition d'un polymère contenant un groupement pendent réactif donnant un copolymère branché. Notre travail porte sur le système polypropylène (PP)/poly(vinyle alcool-co-éthylène) (EVOH) stabilisé par des chaînes de PP greffées anhydride maléique (PP-g-AM) qui se trouve initialement dans l'homopolymère PP, mais nous avons également été amenés à travailler sur le système PP/polyamide 6 (PA6) stabilisé par le PP-g-AM situé initialement dans l'homopolymère PP. Les figures 1.18 et 1.19 détaillent respectivement la réaction chimique de greffage entre le PP-g-AM et l'EVOH et entre le PP-g-AM et le PA6.

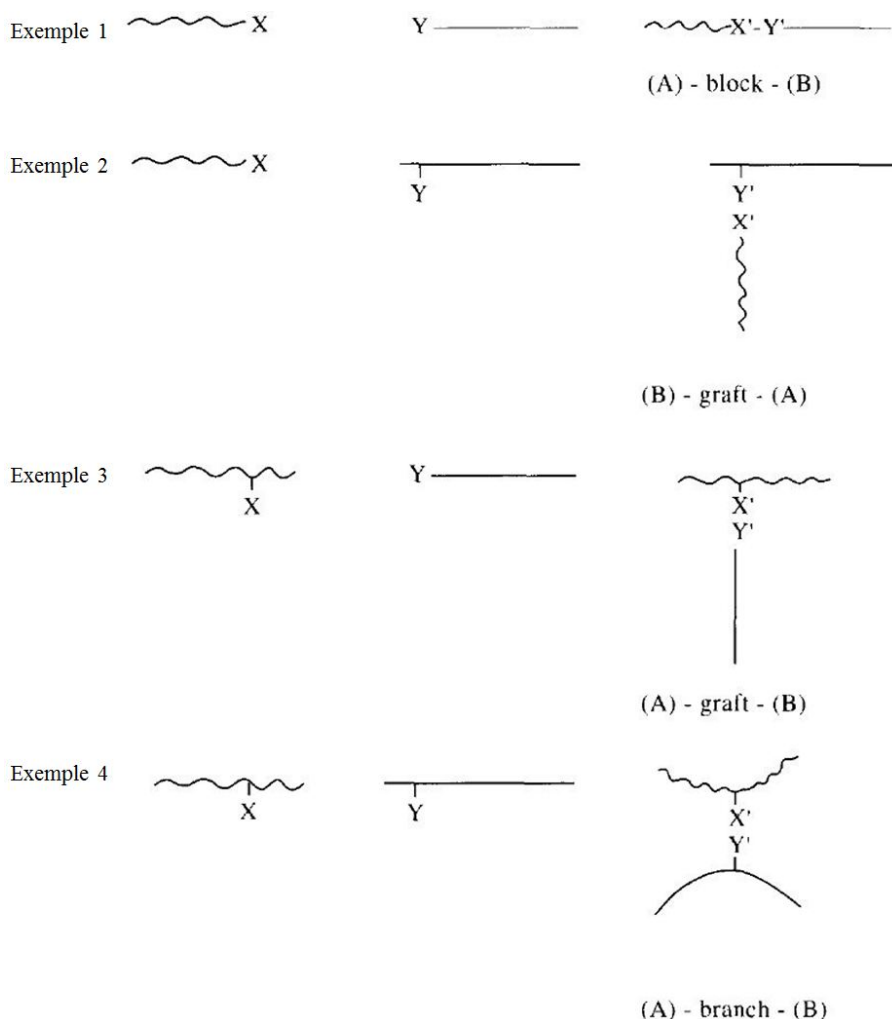


FIGURE 1.17 – Différentes configurations de compatibilisation par polymère réactif.

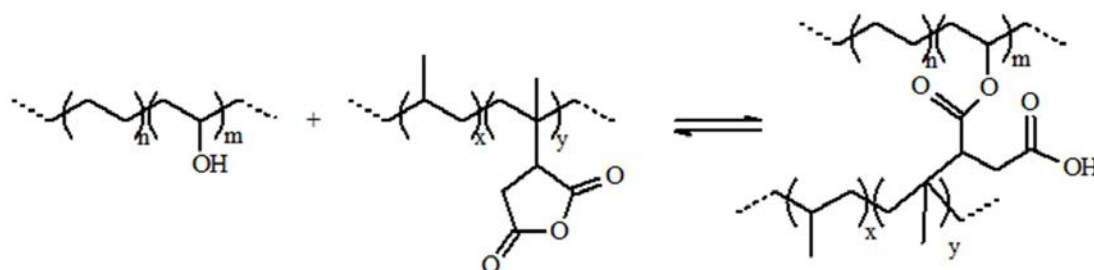


FIGURE 1.18 – Réaction de greffage entre le PP-g-AM et l'EVOH.

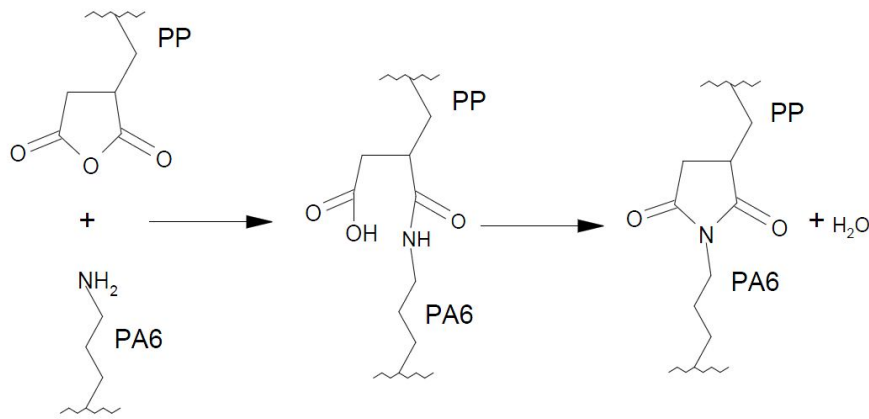


FIGURE 1.19 – Réaction de greffage entre le PP-g-AM et le PA6.

Les paramètres de la cinétique de la réaction, les propriétés thermiques de la réaction et la diffusion de ces polymères réactifs sont importants pour maîtriser le procédé. Ce mode de compatibilisation a pour avantage la proximité des compatibilisants à l'interface et le fait que les compatibilisants n'a aucune partie fortement incompatible avec l'un ou l'autre homopolymère et donc ont moins tendance à s'associer en micelles que des copolymères diblocs mélangés à l'un des homopolymères. Le temps d'action faible de ces polymères a conduit à une large utilisation de ces systèmes réactifs à l'échelle industrielle car est considérablement diminué.

En fait, on peut décomposer le rôle interfacial des compatibilisants en deux actions principales. La première consiste à abaisser la tension interfaciale du système, la seconde est une « compatibilisation » mécanique, liée au fait que, si les blocs respectivement compatibles avec chacun des homopolymères sont assez longs pour s'enchevêtrer avec les chaînes de part et d'autre de l'interface, et éventuellement co-cristalliser avec elles, alors ces copolymères agissent comme des promoteurs d'adhésion. Nous présentons brièvement l'état des connaissances sur chacun de ces aspects.

1.4.4 Premier rôle des compatibilisants : activité interfaciale

Largeur d'interface

Les fluctuations thermiques permettent une pénétration partielle des monomères du polymère A dans le polymère B. Le résultat est une largeur de la zone interfaciale, dans laquelle la concentration de A dans B passe progressivement de 0 à 1, sur une épaisseur perpendiculaire à l'interface λ .

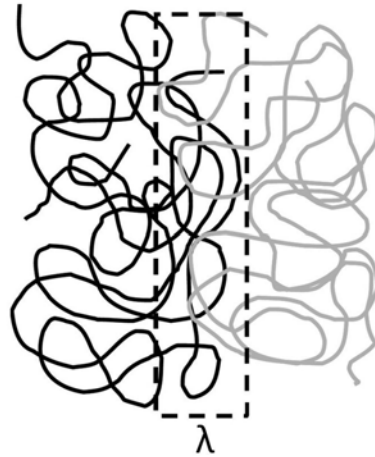
Pour une chaîne idéale, $\lambda \sim a\chi_{AB}^{-1/2}$ (avec $\chi_{AB}^{-1/2}$ le nombre de monomères de A pénétrant dans B et χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory entre deux polymères). Pour les systèmes incompatibles, cette largeur est d'environ 2 nm, une valeur plus petite que l'ordre de grandeur de la distance entre deux enchevêtrements (de 5 à 10 nm). La figure 1.20 est une représentation schématique de la largeur d'interface.

Si des copolymères diblocs A-B viennent se placer à l'interface, grâce à l'interaction favorable des monomères de chacun des blocs avec les monomères des homopolymères correspondants, ils contribuent à masquer les interactions directes entre monomères appartenant à chacun des homopolymères et amenés au contact les uns des autres à l'interface.

Qu'ils s'agissent de copolymères diblocs initialement mélangés à l'un des homopolymères, ou des polymères réactifs qui créent des copolymères *in situ* à l'interface, ces compatibilisants agissent de la même manière et sont spontanément attirés par l'interface. Cette activité interfaciale se traduit par une réduction de la tension interfaciale entre les deux phases

Tension interfaciale

La tension interfaciale γ_{AB} entre deux polymères A et B, est elle aussi reliée au paramètre d'interaction χ_{AB} [13], puisqu'elle mesure l'énergie nécessaire à créer une unité de surface d'interface, où les

FIGURE 1.20 – Représentation schématique de la largeur d'interface λ .

monomères A sont en interaction avec les monomères B. On a :

$$\gamma_{AB} \sim \frac{k_B T}{a^2} \left(\frac{\chi_{AB}}{6} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

Avec a la longueur de Kuhn. On attend donc que la présence de copolymères à l'interface diminue la tension interfaciale.

Plusieurs études expérimentales montrent que l'ajout de compatibilisants induit une réduction de la tension interfaciale [11, 14, 15, 16, 17]. D'autres auteurs ont étudié le problème par une approche théorique. Noolandi et Hong [18, 19] ont montré que pour les systèmes faiblement compatibles et stabilisés par les copolymères diblocs, la tension interfaciale diminue linéairement avec la concentration en copolymères avant la concentration micellaire critique (CMC). La diminution de la tension interfaciale peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Delta\gamma = d\phi_c \left(\frac{1}{2}\chi_{AB} + \frac{1}{Z_c} - \frac{1}{Z_c} \exp\left(\frac{Z_c\chi_{AB}}{2}\right) \right) \quad (1.30)$$

Avec Z_c le degré de polymérisation du copolymère dibloc, d la moitié de la largeur d'interface $d = \frac{\lambda}{2}$ et ϕ_c la fraction volumique des copolymères à l'interface. La figure 1.21 montre le bon accord entre l'ajustement linéaire de la réduction de tension interfaciale telle que calculée par l'approche de Noolandi et Hong [18, 19] en fonction de la fraction volumique de copolymère à une concentration en copolymère inférieure à la CMC et les données expérimentales de S. H. Anastasiadis *et al* [20] sur le système Polystyrène/1,2-polybutadiène stabilisé par du poly(styrène-co-1,2-butadiène) (PS/PB/P(S-c-B)).

Une faible concentration en copolymère provoque une grande diminution de la tension interfaciale. Noolandi et Hong [18, 19] font remarquer l'importance de la taille des copolymères. En effet, plus la taille des copolymères est grande, plus ces macromolécules ont tendance à former des micelles dans le volume d'homopolymère au lieu de migrer à l'interface. Comme déjà évoqué dans le paragraphe « compatibilisation des polymères immiscibles par copolymères diblocs », lorsque les micelles sont formées, leur déstructuration ou leur migration à l'interface devient très difficile. Cette limitation qui freine la saturation de l'interface conditionne l'activité interfaciale des copolymères diblocs.

Concernant notre cas, les compatibilisants utilisés sont des polymères réactifs. Cette façon de compatibiliser permet d'obtenir une interface saturée en copolymère car la création de micelles est nulle puisque les polymères réactifs ajoutés dans l'un des homopolymères sont compatibles avec ce dernier. Nous voyons alors que la capacité à réduire la tension interfaciale par ce type de compatibilisant est potentiellement plus efficace que celle des copolymères diblocs. Il devient alors possible que les fluctuations thermiques parviennent à déstabiliser totalement l'interface.

Ainsi, Lyu *et al.* [21] ont observé une augmentation de la rugosité de l'interface polystyrène amino terminé (PS-N₂)/poly(méthyl méthacrylate) terminé anhydride maléique (PMMA-ah) de plusieurs centaines de nanomètres, interprétée comme résultant de la diminution de la tension interfaciale, induite par la création de copolymères à l'interface après la réaction entre PS-NH₂ et PMMA-ah. Le mécanisme proposé pour cette instabilité interfaciale est le suivant : les copolymères formés *in situ* et

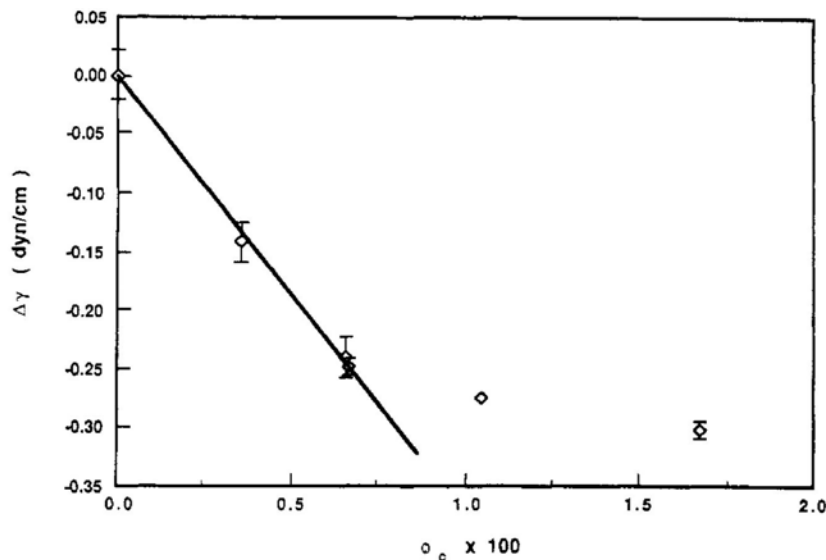


FIGURE 1.21 – Réduction de la tension interfaciale en fonction de la fraction volumique en copolymère à l'interface pour le système PS/PB/P(S-c-B) à 145 °C étudié par S. H. Anastasiadis *et al* [20]. La droite est l'ajustement linéaire prévu par la théorie de Noolandi et Hong [18, 19].

les fluctuations thermiques conduisent à une légère déformation qui courbe l'interface. La courbure de l'interface provoque une augmentation de la tension interfaciale, car la densité de copolymères se trouve diluée. Soit l'interface reprend sa forme plate à l'équilibre, soit de nouveaux copolymères se greffent à l'interface auquel cas la tension interfaciale diminue et l'interface se rugosifie (figure 1.22).

Jiao *et al.* [22] se sont également intéressés à la question de la rugosification d'une interface entre deux polymères incompatibles stabilisée par un polymère réactif. Ils montrent que la tension interfaciale peut être annulée dans le système PS terminés NH_2 /poly(styrène-anhydride maléique) (PS-AM) et cette annulation est accompagnée d'une émulsion située près de l'interface et d'une ondulation d'interface avec une longueur d'onde caractéristique de 50 nm. La dimension des ondulations correspond à la taille des gouttes de l'émulsion. Les auteurs suggèrent que la rugosité est provoquée par les copolymères à l'interface des gouttes d'émulsion qui viennent déformer localement l'interface par « pincement » de l'interface *pitch off*. Ces résultats ont été confirmés par Kim *et al.* [23] sur PS-AM/poly(2-vinylpyridine) (P2VP) avec une longueur caractéristique de rugosité à 15 nm.

1.4.5 Deuxième rôle des compatibilisants : promoteur d'adhésion

Le paramètre physique qui représente l'adhésion entre deux matériaux est la résistance à la fracture G_C , également appelée l'énergie d'adhésion. C'est l'énergie nécessaire pour propager une fracture par unité de surface. Donnons quelques ordres de grandeur. Pour un matériau homogène, la propagation d'une fracture nécessite une série de ruptures de liaisons. Si nous considérons qu'il y a une liaison C-C tous les nm^2 et que l'énergie de liaison est de 300 kJ/mol, l'énergie d'adhésion liée à la rupture de ces liaisons est de l'ordre de 1 J/m². Cependant, les énergies mesurées pour séparer deux matériaux polymères sont bien plus élevées [24, 25, 26], pouvant dépasser 500 J/m². Cette différence vient d'un processus de dissipations de l'énergie dans une zone au voisinage de l'interface et d'origine plastique. Nous décrirons en quoi cette déformation plastique contribue à augmenter l'adhésion et dans quelles conditions les compatibilisants favorisent cette situation.

Comportement mécanique et déformation des polymères

Revenons brièvement sur les propriétés mécaniques des matériaux polymères. Un polymère ductile ne répond pas de la même manière qu'un polymère fragile. En effet, lorsqu'il est soumis à une sollicitation mécanique, la réponse d'un polymère ductile peut être séparée en deux parties caractéristiques. La déformation est tout d'abord élastique, réversible et il y a proportionnalité entre contrainte appliquée et la déformation (figure 1.23). Dans cette première partie, le polymère est caractérisé par le module de Young E , qui est la pente de la droite contrainte en fonction de la déformation. Puis,

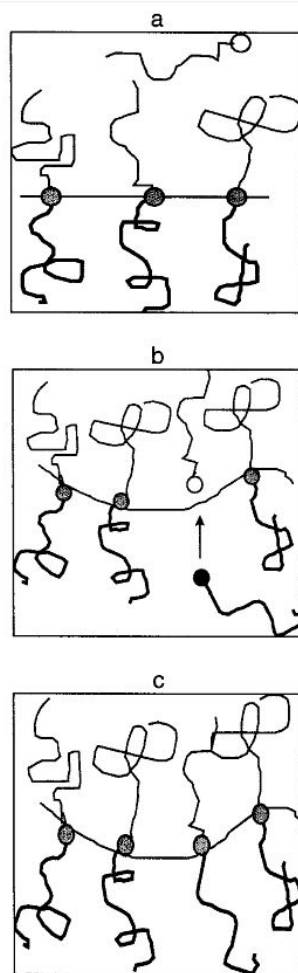


FIGURE 1.22 – Mécanisme de rugosité proposé par Lyu *et al.* [21]. (a) L'interface est saturée en copolymères blocs, (b) dilution des copolymères à l'interface provoquée par une fluctuation thermique, (c) greffage d'un nouveau copolymère : stabilisation de la rugosité.

contrairement aux matériaux fragiles, qui se cassent au point Y, les matériaux composés de polymères semi-cristallins peuvent continuer à se déformer, ils entrent dans une phase de déformation plastique irréversible. On dit alors que le polymère est ductile. Ce régime est caractérisé par la contrainte σ_y pour initier la déformation plastique qui correspond à une déformation ϵ_y . Quand cette déformation s'étend dans tout le matériau, il se durcit et la contrainte augmente à nouveau et la rupture se produit au point R.

Les polymères semi-cristallins, sont fragiles ou ductiles pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse. Dans cette gamme de température, des craquelures (*crazing* en anglais) sont parfois observées après une déformation de traction. Ce mécanisme de déformation où le polymère s'oriente et forme un réseau de fibrille (figure 1.24) est possible si la masse molaire entre enchevêtrements est suffisamment grande. Pour des températures entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, les polymères semi-cristallins sont plus proches de matériaux élastomères réticulés à faible déformation (élastiques de faible module de Young). En grande déformation dans cette gamme de température, la déformation est accompagnée d'une modification de la structure cristalline du matériau : les sphérolites sont détruits, les lamelles glissent les unes par rapport aux autres permettant aux chaînes de s'aligner selon la direction de traction. Il se forme alors une structure cristalline en fibre, très résistante.

Mécanisme de fracture

Approche de Griffith et Williams. La première description mécanique de la fracture a été développée par Griffith [27]. Elle repose sur un bilan d'énergie et permet d'écrire l'équation d'équilibre

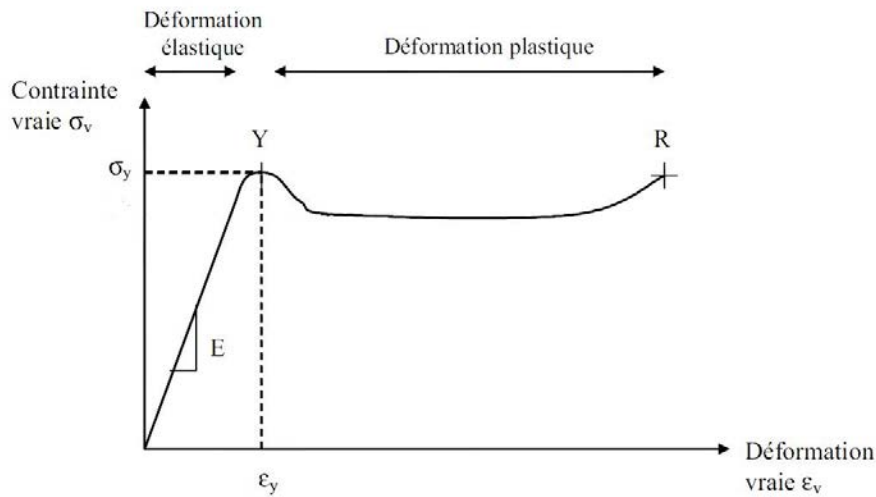


FIGURE 1.23 – Courbe contrainte en fonction de la déformation d'un polymère.

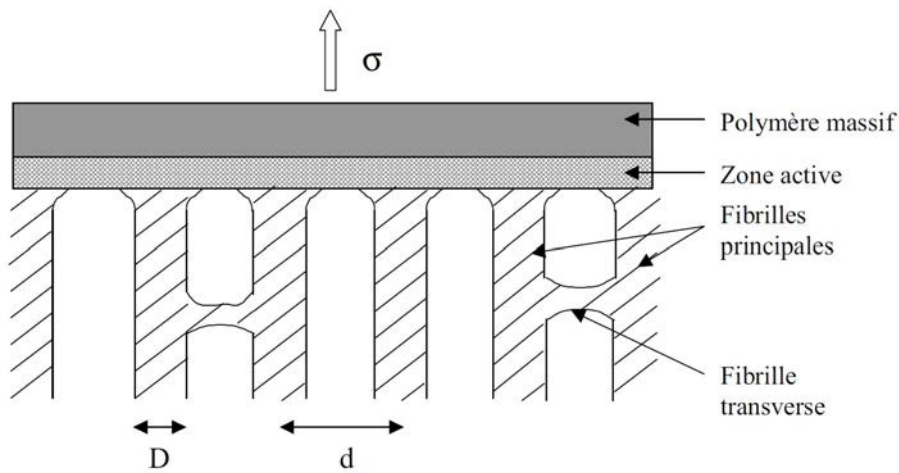


FIGURE 1.24 – Structure d'une craquelure.

d'une fracture de longueur a , en contrainte plane. L'approche de Griffith s'applique aux matériaux fragiles donc avec très peu de dissipation plastique, qui restent essentiellement élastiques, partout, sauf dans une très petite zone en tête de fracture. Il existe une contrainte seuil σ_{crit} pour faire propager la fissure :

$$\pi a \sigma_{\text{crit}}^2 = 2\gamma E \quad (1.31)$$

Avec γ l'énergie de surface du matériau et E son module élastique.

L'approche de Williams modifie les équations de Griffith afin de décrire les matériaux ductiles où l'énergie liée aux déformations plastiques en tête de fissure et à la création de ces zones de dissipation plastique pendant l'avancée de la fissure prédominent sur l'énergie de surface.

Dans le cas des matériaux ductiles soumis à une contrainte dont l'énergie cinétique est négligeable et si la dissipation de l'énergie est localisée en tête de fracture, l'équation 1.31 devient :

$$\sigma_{\text{crit}}^2 = \frac{G_c E}{\pi a} \quad (1.32)$$

Avec G_c le taux de restitution critique de l'énergie élastique qui représente la plus petite énergie disponible pour faire propager la fissure d'une unité de surface, ou énergie d'adhésion.

Approche de Dugdale. Le modèle de Dugdale [28] décrit plus particulièrement cette zone plastique dans le cas des polymères qui se déforment par craquelures. Il considère un solide infini soumis à une contrainte σ dans lequel une cavité elliptique de longueur totale $2L$ s'est développée. L'axe principal

de l'ellipse est perpendiculaire à la direction de traction (figure 1.25). Il existe deux zones plastiques de longueur s aux extrémités de la cavité où s'exerce une contrainte de compression constante σ_y égale à la contrainte seuil de plasticité du matériau. L'écartement des lèvres de la fissure δ est relié au taux de restitution de l'énergie par la relation suivante :

$$G_C = 2\delta\sigma_d \quad (1.33)$$

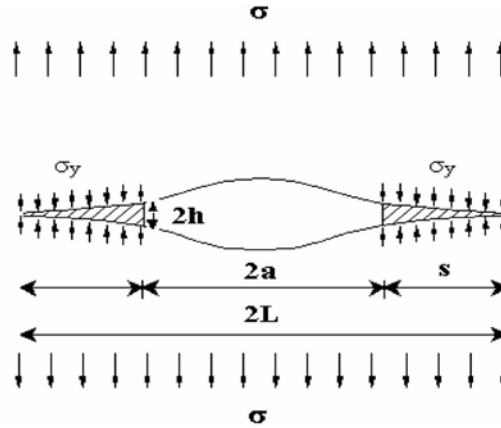


FIGURE 1.25 – Description de la fissure dans le modèle de Dugdale.

Adhésion des polymères incompatibles renforcés par des copolymères diblocs

La question est alors de comprendre comment l'écartement de la fissure dépend des paramètres moléculaires du système, et comment la présence de promoteurs d'adhésion (les copolymères) impacte l'énergie d'adhésion.

Plusieurs études ont permis, dans les années 1990-2000, d'élucider ces questions, d'abord pour des assemblages de polymères amorphes renforcés par des copolymères diblocs, puis pour des polymères semi-cristallins (surtout pour le couple PA6/PP) renforcés par réaction interfaciale conduisant à des copolymères formés *in situ* lors de l'assemblage.

Plusieurs mécanismes de rupture sont en compétition et l'un ou l'autre de ces mécanismes va l'emporter sur les autres, selon les paramètres moléculaires du système. *A priori*, deux mécanismes de rupture peuvent se produire : soit les chaînes de copolymère, qui servent de lien entre les deux polymères sont extraites, soit elles sont cassées. Dans le premier cas, la contrainte σ^* associée peut s'écrire de la manière suivante :

$$\sigma^* = \Sigma N f_{\text{mono}} \quad (1.34)$$

Avec N l'indice de polymérisation de l'un des blocs du copolymère, f_{mono} la force nécessaire pour faire glisser un monomère sur sa taille, et Σ le nombre de copolymères par unité de surface d'interface. Dans le second cas, la contrainte associée s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma_s = \Sigma f_b \quad (1.35)$$

Σ est encore le nombre de copolymères par unité de surface et f_b la force de rupture d'une chaîne. Ces différents mécanismes de rupture peuvent être résumés en fonction de la densité en copolymères comme dans la figure 1.26, pour N faible à gauche et pour N grand à droite de la figure.

On voit que :

- Si N est faible et Σ assez faible (inférieur à Σ^+), la rupture se fera par extraction
- Si N est grand et Σ assez faible (inférieur à Σ^*), la rupture se fera scission.
- Si Σ est assez grand ($\Sigma > \Sigma^+$ avec N faible ou $\Sigma > \Sigma^*$ avec N grand) alors une zone plastique déformée apparaîtra en tête de fracture, et c'est l'énergie de formation de cette zone plastifiée qui dominera l'énergie de fracture. Ce dernier cas a été analysé mécaniquement par H. Brown [29].

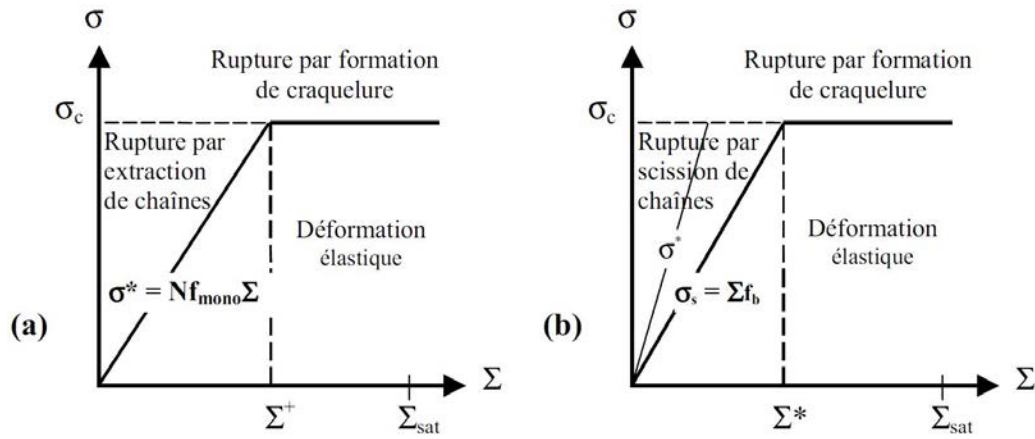


FIGURE 1.26 – Différents modes de déformations et de rupture d’une interface composée de deux polymères renforcée par des copolymères diblocs (a) N faible, transition extraction simple/formation de craquelure. (b) N grand, transition scission simple/formation de craquelure.

Pour H. Brown [29], lors d’une craquelure, lorsqu’une fibrille principale se casse, elle ne se re-contracte pas totalement grâce aux fibrilles transverses qui la couplent aux autres, encore entières (figure 1.24). De ce fait, les chaînes qui composent les fibrilles principales se cassent et transmettent les contraintes aux fibrilles suivantes qui rompent à leur tour et ainsi la rupture se propage. Il propose, pour ce modèle une loi $G_C \sim \Sigma^2$ avec Σ la densité de surface des chaînes enchevêtrées participant aux fibrilles. Ce modèle est en accord avec les mesures d’adhésion à l’interface du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)/PS renforcée par des copolymères diblocs [30].

Schnell *et al.* [31], par une étude systématique, concluent une corrélation entre la valeur du taux de restitution critique de l’énergie et la largeur d’interface :

- Si la largeur d’interface est inférieure à 6 nm, le taux de restitution critique de l’énergie est faible et il n’y a pas d’enchevêtrement entre les deux polymères, la rupture se fait par extraction de chaînes.
- Si la largeur d’interface est comprise entre 6 nm et 12 nm, le taux de restitution critique de l’énergie augmente fortement avec la taille de l’interface, la rupture se fait par craquelure et un régime de déformation plastique est observé. Le nombre d’enchevêtrements augmente avec la largeur de l’interface.
- Si la largeur d’interface est supérieure à 12 nm, le taux de restitution de l’énergie reste constant, le nombre d’enchevêtrements est suffisant pour obtenir une craquelure stable.

Lorsque les compatibilisants sont ajoutés, ils migrent à l’interface afin de créer des connecteurs qui favorisent la transmission de contraintes à travers l’interface [10]. Le mécanisme de fracture dépend de la taille des chaînes du copolymère compatibilisant et de leur densité de surface Σ .

En effet, si le degré de polymérisation d’un des deux blocs du copolymère est faible ($N \ll N_e$), le taux de restitution de l’énergie augmente linéairement, mais très faiblement en fonction de la densité de copolymère et reste petit (figure 1.27).

Si le degré de polymérisation d’un des deux blocs du copolymère est comparable au degré de polymérisation qui permet les enchevêtrements, le taux de restitution de l’énergie augmente linéairement, mais faiblement avec la densité de copolymères à l’interface jusqu’à une densité seuil (Σ^+) où une augmentation brutale est observée. Après cette valeur seuil, le taux de restitution de l’énergie n’évolue plus en fonction de la densité de copolymères (figure 1.27)

Si le degré de polymérisation des deux blocs est grand, le taux de restitution de l’énergie augmente linéairement avec la densité de copolymères à l’interface jusqu’à une valeur seuil (Σ^*) où il se produit un changement de pente abrupte et après cette valeur seuil, le taux de restitution de l’énergie continue à augmenter, mais cette fois comme le carré de la densité de copolymères (figure 1.27). Cependant, l’énergie d’adhésion ne peut augmenter indéfiniment car les compatibilisants ne peuvent pas se placer à l’interface de façon infinie, il existe une densité à saturation (Σ_{sat}).

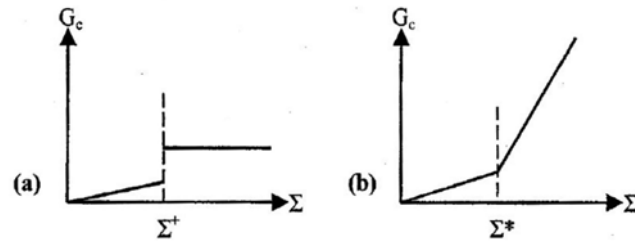


FIGURE 1.27 – Évolution du taux de restitution de l'énergie en fonction de la densité de copolymères à l'interface pour $N \sim N_e$ à gauche et pour $N > N_e$ à droite.

1.5 La co-extrusion

Il s'agit d'un procédé de mise en œuvre très largement utilisé pour produire des films polymères multi-couches aux propriétés intéressantes et variées (optique, résistance mécanique, propriétés barrière à l'oxygène...). Pour des applications comme l'emballage alimentaire où ils sont très largement utilisés. Lorsque le film n'a qu'une couche, le terme employé n'est plus la co-extrusion, mais l'extrusion. Cependant, comme vu précédemment, la plupart des polymères sont incompatibles. Ceci conduit à une adhésion faible entre les couches. C'est pourquoi, une fine couche appelée *liant* (*tie-layer* en anglais) est ajoutée entre les différents matériaux constituant le film. Cette couche contient des polymères modifiés permettant la formation *in situ* de copolymères à l'interface grâce à une réaction de greffage chimique, et est compatible avec le polymère opposé à cette interface réactive. Une bonne partie de l'art de la co-extrusion repose sur le choix et la formulation des polymères et des liants.

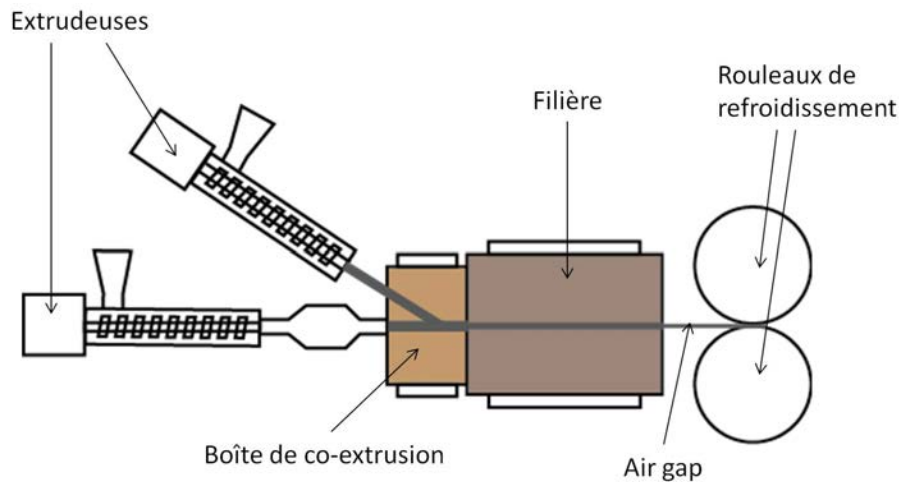


FIGURE 1.28 – Représentation schématique de la co-extrusion.

Une ligne de co-extrusion se présente en cinq parties principales (figure 1.28). Les *extrudeuses* dans lesquelles les matériaux sont introduits sous forme de granules. Les granules sont fondus par conduction thermique et par dissipation d'énergie mécanique liée à l'outillage et mis en pression tout le long de l'extrudeuse. La jonction entre les différents polymères se fait dans une *boîte de co-extrusion* ou dans une *filière multicanal*. À la sortie de la filière, les matériaux viscoélastiques tendent à gonfler. Le film est alors aminci, rétréci et refroidi dans la partie entre la filière et le rouleau de refroidissement, appelé *air-gap*. Les dimensions de la filière, les contraintes thermiques et mécaniques appliquées dans l'air-gap fixent l'épaisseur finale du film ainsi que ses propriétés mécaniques. En effet, la vitesse de refroidissement et les contraintes mécaniques subies par le film avant sa cristallisation influencent fortement ses propriétés. Le film est ensuite refroidi sur une succession de *rouleaux froids* dont le premier est thermostaté. Le polymère cristallise au moment où il est plaqué sur ce premier rouleau. Au final, le matériau fini est enroulé dans une bobine. Un schéma du procédé de co-extrusion est présenté sur la figure 1.28. En plus de contrôler la température des matériaux tout au long du procédé, ce qui fixera leur histoire thermique, il est possible de modifier les paramètres de l'outillage

pour changer l'histoire mécanique ainsi que la géométrie du film. Par exemple, l'épaisseur du film final, son étirage, son temps de séjour dans l'outillage, le temps ouvert à la réaction liant/polymère et la cinétique de cristallisation dépendent du débit imposé par les extrudeuses, de l'entrefer de la filière, c'est-à-dire la section rectangulaire à travers laquelle s'écoule les différents polymères (figure 1.29), de l'air-gap (longueur, température et de la vitesse d'étirage...). Le débit de chacune des extrudeuses, quant à lui, fixe la vitesse d'entrée de la matière dans l'outillage, et donc à géométrie fixe la proportion de chaque matériau dans une section de film, ainsi que la vitesse de sortie de filière.

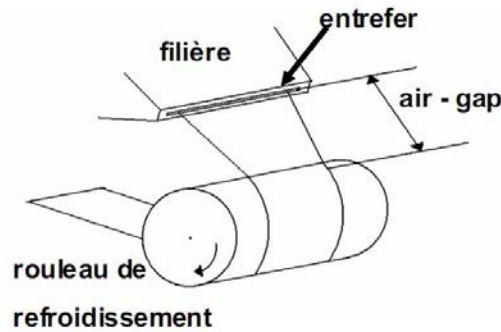


FIGURE 1.29 – Représentation de l'entrefer et de l'air gap.

1.5.1 L'outillage

Nous reprenons en partie la présentation faite par H. Bondil-Kiparissoff dans son manuscrit de thèse [32] ainsi que les articles publiés dans « Techniques de l'Ingénieur » [33, 34]. L'outillage est formé par l'extrudeuse ou les extrudeuses, la filière et la boîte de co-extrusion associée à une filière (appelée *feedblock*). Ces deux éléments peuvent être remplacés par une filière multicanal. Enfin, l'outillage de la co-extrusion se termine par un rouleau thermostaté, le rouleau froid.

Extrudeuse monovis

La fonction principale de chacune des extrudeuses monovis (figure 1.30) est de fondre le polymère et par une mise en pression et avec un cisaillement, la matière à l'état liquide arrive à la filière placée en extrémité d'extrudeuse. Une extrudeuse comporte trois parties :

- La zone d'alimentation : le polymère est introduit sous forme solide (en granulés ou en poudre).
- La zone de plastification : le polymère solide introduit coexiste avec sa forme fondue.
- La zone de pompage : le polymère, totalement fondu, est poussé vers la filière.

La matière est fondue par un mécanisme de frottement des granulés ou de la poudre sur les parois de la vis et du fourreau. Différentes tailles et géométries (diamètre intérieur du fourreau, diamètre du corps de la vis, pas de vis, profondeur du chenal, rapport longueur sur diamètre de la vis) peuvent être utilisées, selon la matière à transformer et les conditions de transformation choisies.

Boîte de co-extrusion et feedblock ou filière multicanal

Le rôle de cette partie de la ligne de co-extrusion est de mettre en contact des polymères sous forme de nappes liquides superposées. Selon les systèmes, on cherche soit à assurer un contact long entre les polymères pour laisser le temps à la réaction de greffage à l'interface de se faire, soit on cherche à effectuer une jonction tardive pour des systèmes dont l'interface est instable. La jonction précoce est réalisée dans une boîte de co-extrusion en amont de la filière. Son utilisation est associée à la filière placée en aval. À ce moment, les polymères fondus sont réorganisés pour former une unique nappe multicouche. L'avantage des systèmes à boîte de co-extrusion par rapport à une filière multicanal est qu'elle est facilement démontable. La répartition des couches des différents polymères se fait uniquement par le changement de la boîte. Enfin, ce système permet d'utiliser une extrudeuse par matériau et non pas par couche. Cependant, lorsqu'un temps de contact court est souhaité, la filière multicanal est préférée. Elle permet de former les différentes couches séparément puis de les réunir

juste avant la sortie de la filière. Les différents polymères sont alors mis en forme indépendamment les uns des autres. L'avantage de ce dernier type de filière est la possibilité de coextruder des polymères aux propriétés rhéologiques très différentes et il est préféré pour la co-extrusion de films contenant plus de trois couches.

Rouleau thermostaté

En fonction du débit global de la ligne de production, la dimension du rouleau thermostaté est essentielle pour un refroidissement homogène du film. Il est souvent poli (avec une rugosité typique inférieure à $0,3 \mu\text{m}$). Mais pour des vitesses de lignes élevées, un traitement de surface est effectué afin de diminuer le contact métal/polymère, c'est-à-dire limiter le collage du polymère sur le rouleau : ce dernier est matifié. La température du rouleau est très importante pour les polymères cristallins ou semi-cristallins comme le polypropylène (PP) et le poly(éthylène-co-vinyl alcool) (EVOH) utilisés dans le cadre de cette thèse. En effet, les conditions de refroidissement sur le rouleau thermostaté de ces polymères définissent la structure cristalline du film. De plus, plus le refroidissement est tardif, plus le temps ouvert à la réaction de greffage des copolymères à l'interface est long et par conséquent, plus la densité de greffage risque d'être élevée. Enfin, l'étirement final du film imposé dans l'air gap tend à augmenter l'aire d'interface entre les différents polymères constituant le film et donc à diluer les copolymères déjà formés. Des études systématiques sur des films trichouches PA6/liant/PA6 (le liant étant une dispersion de PP-g-AM dans le PP) ont bien mis en évidence ces effets de dilution de copolymères par création de surface d'interface, ainsi que, de façon antagoniste, la possibilité d'augmenter la quantité de copolymères interfaciaux en convectant vers l'interface des chaînes réactives sous l'effet de l'élongation [35, 36]. Le procédé de co-extrusion apparaît donc comme un procédé complexe, et les différents paramètres du procédé agissant de façon couplée vis-à-vis de la réaction de greffage interfacial et de la morphologie cristalline des différents polymères.

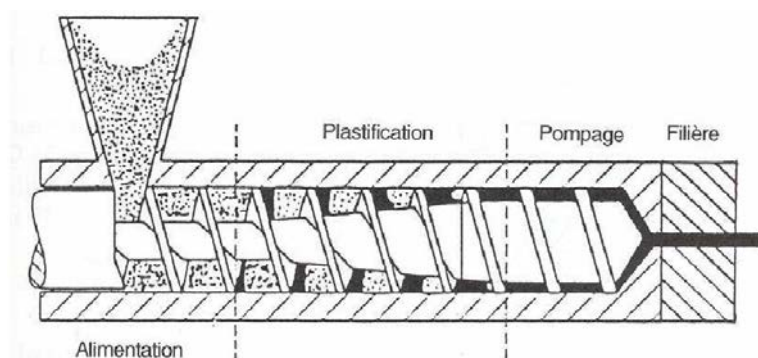


FIGURE 1.30 – Représentation schématique de l'extrudeuse monovis.

1.5.2 Les problèmes rencontrés en extrusion

La stabilité et la complexité du procédé de co-extrusion sont à l'origine d'un certain nombre de problèmes bien connus des personnes du métier. Pour certains de ces problèmes, qui apparaissent à l'échelle globale du film, et aussi bien en extrusion qu'en co-extrusion, des parades ont été inventées au fil des années.

Si la vitesse de rotation du rouleau est trop rapide, elle peut entraîner la rupture du film. Un phénomène de « neck-in », traduit par un rétrécissement latéral est observé dans l'air gap, à l'endroit où le film est sur-étiré. On peut néanmoins surmonter de manière systématique ce problème grâce à des busettes. Des pipettes latérales projettent un flux d'air comprimé sur les bords du film afin d'éviter ce rétrécissement. Enfin, les films sortis de l'extrusion présentent souvent une surépaisseur sur les bords. C'est le défaut « os de chien ». La solution est de couper les bords dans le but d'obtenir un film homogène sur toute sa largeur. En fait, le procédé de co-extrusion présente un grand nombre de challenges. La qualité du film dépend du matériel (l'outillage de la co-extrusion) et des paramètres de co-extrusion. Ces paramètres ne sont jamais uniques, ils sont à adapter aux matériaux utilisés, et ils agissent de façon couplée sur les propriétés finales du film.

Au-delà des qualités globales (dimensions latérales, épaisseur globale) du film, de nombreux autres défauts de co-extrusion affectant soit l'intégrité d'une ou plusieurs des nappes de polymères, soit les répartitions en épaisseur peuvent apparaître. Nous détaillons ci-après certains de ces défauts pour nous focaliser sur le défaut de granité, qui a été l'objet de nos travaux.

1.6 Défauts de co-extrusion

Nous détaillons maintenant deux types de défauts auxquels les spécialistes de la co-extrusion se sont heurtés et qui affectent les propriétés d'usage des films fournis. Ces défauts sont tous les deux des défauts interfaciaux. Le premier correspond à une rupture de continuité d'un des films, ou l'encapsulation, et le deuxième correspond à des « vagues » macroscopiques. Ces défauts doivent être maîtrisés car ils apparaissent dans certaines conditions de co-extrusion, quelques soient les matériaux utilisés même dans les systèmes non réactifs. Ils présentent des similitudes avec les défauts étudiés dans le cadre de cette thèse, mais à des échelles nettement plus grandes (à l'échelle macroscopique). De fait, il existe énormément d'études sur les défauts présents dans les systèmes non réactifs [37, 38, 39, 40, 41] mais celles portant sur les défauts interfaciaux apparaissant dans les systèmes réactifs restent peu nombreuses. La description de ces défauts macroscopiques sera un point de départ pour cerner des similitudes et des différences avec les défauts auxquels nous nous sommes confrontés dans cette thèse.

1.6.1 Le défaut d'encapsulation

Le défaut d'encapsulation est l'enrobage d'un matériau dans un autre qui se développe le long de la filière (figure 1.31). Joseph *et al.* ont étudié le flux de deux fluides non miscibles de viscosités différentes et de même densité dans un tuyau sous gradient de pression [37]. Dans un système de deux polymères, les constituants s'arrangent de telle sorte que celui à faible viscosité migre vers la région de haute contrainte. Selon les termes de Joseph, Nguyen et Beavers [42] : *High-viscosity liquids hate to work. Low-viscosity liquids are the victims of the laziness of high-viscosity liquids because they are easy to push around.*

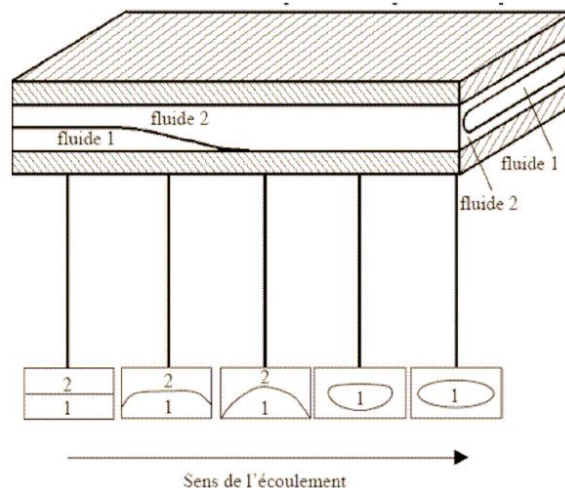


FIGURE 1.31 – Défaut d'encapsulation rencontré en co-extrusion. Le fluide 1 est plus visqueux que le fluide 2.

Or la viscosité des polymères est fonction de la température et de la contrainte de cisaillement. Ainsi, un fluide qui est encapsulé par un autre à une température ou à une contrainte de cisaillement, peut être le fluide entourant pour une autre température ou pour une autre contrainte de cisaillement. De plus, la présence d'un gradient de contrainte dans la filière (la contrainte de cisaillement est plus élevée sur la paroi de la filière qu'au centre de la filière) rend difficile l'étude de la forme d'encapsulation.

Southern *et al.* [43] ont également étudié le rôle de l'élasticité et ont conclu qu'elle a un effet moindre que la viscosité sur l'encapsulation. Cette instabilité d'encapsulation est en première approximation

essentiellement visqueuse. Cependant, pour deux polymères de viscosités comparables, le polymère dont l'élasticité est plus importante a tendance à encapsuler l'autre.

1.6.2 Le défaut d'instabilités interfaciales

Ce défaut se manifeste par une irrégularité visible à l'œil nu (figure 1.32). Il se traduit par la variation d'épaisseur des différentes couches (figure 1.33), altérant de manière conséquente la qualité esthétique et optique du film final [44, 45]. Pire encore, les propriétés barrières et mécaniques peuvent être rompues si cette instabilité entraîne une rupture de continuité d'au moins une couche.



FIGURE 1.32 – Photographie montrant l'irrégularité interfaciale du film coextrudé composé de trois couches de polymère [45]. La direction de la co-extrusion va de gauche à droite horizontalement. Les vagues apparentes de plusieurs dizaines de millimètres ne sont pas situées à la surface, mais bien sur l'une ou plusieurs interfaces internes.

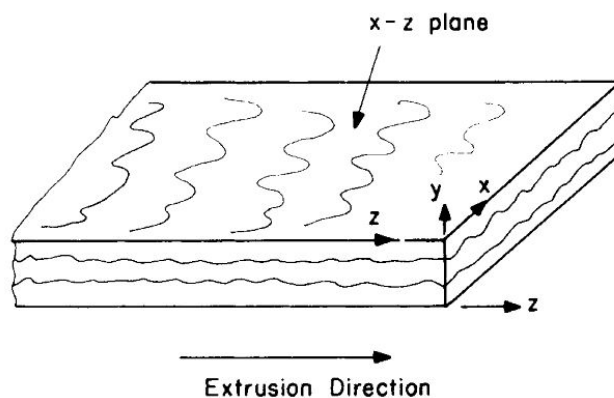


FIGURE 1.33 – Instabilités interfaciales présentant comme des vagues visibles à l'œil nu.

Ce type d'instabilités a été très largement étudié en variant la géométrie de la filière [45, 44, 43], en se focalisant sur des fluides newtoniens [46] avec des écoulements variés [47, 46]. Kan et Han [48] prouvent que les instabilités interfaciales sont influencées à la fois par le rapport de viscosité et le rapport d'élasticité des deux polymères. Nous allons uniquement relever quelques observations dans ce domaine et nous nous limiterons aux instabilités interfaciales présentes en co-extrusion de films minces, laissant volontairement de côté les instabilités interfaciales en soufflage et autres *process* de co-extrusion. Han et Shetty [45] ont travaillé sur le système polystyrène (PS)/polyéthylène basse densité

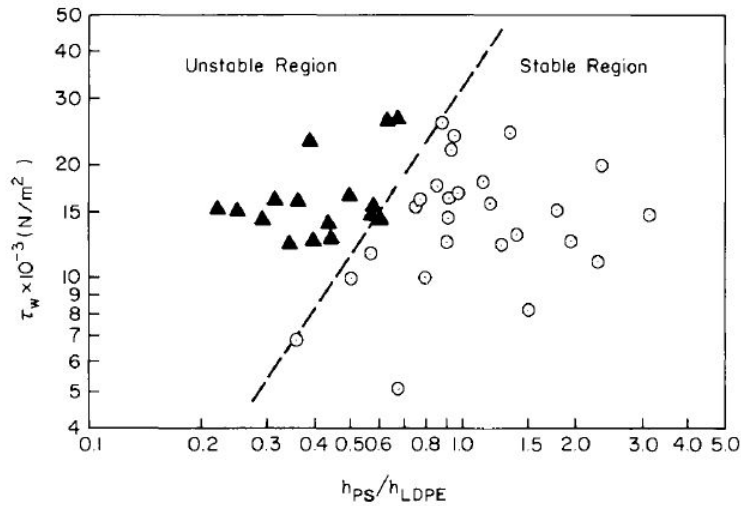


FIGURE 1.34 – Séparation distincte des régions stables/instables sur les films coextrudés PS/LDPE/PS. En abscisse le rapport d'épaisseur PS/LDPE et en ordonnée la contrainte de cisaillement à la paroi.

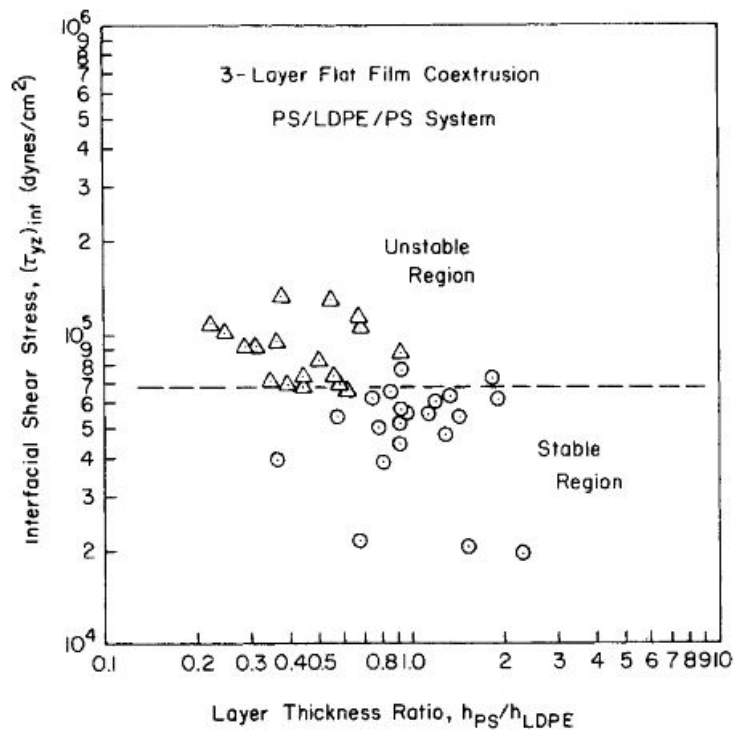


FIGURE 1.35 – Séparation distincte des régions stables/instables sur les films coextrudés PS/LDPE/PS. En abscisse le rapport d'épaisseur PS/LDPE et en ordonnée la contrainte de cisaillement à l'interface. Cette séparation est indépendante du rapport d'épaisseur.

(LDPE) et ont vu qu'il y avait une corrélation directe entre la taille caractéristique des instabilités interfaciales et la contrainte de cisaillement à l'interface. Ils remarquent une séparation nette entre les régions à interface stable et les régions à interface instable en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi de la filière pour chaque rapport d'épaisseur des couches (figure 1.34). Une solution pour supprimer les instabilités serait alors d'augmenter la température de co-extrusion pour baisser la viscosité des polymères fondus et donc la contrainte de cisaillement à la paroi de la filière et de changer le rapport d'épaisseur. Néanmoins en pratique, il est très difficile de maîtriser le rapport d'épaisseur, car il est piloté en faisant varier les débits des fondus et ceci est à ajuster pour chaque série de polymères. Enfin, il existe une valeur critique de la contrainte de cisaillement à l'interface à partir de laquelle le film fabriqué devient instable (figure 1.35). Ce seuil est indépendant du rapport

d'épaisseur. Toutes ces avancées expérimentales montrent que les instabilités interfaciales dépendent de la rhéologie, du rapport d'épaisseur des polymères utilisés, de la température de co-extrusion, de la contrainte de cisaillement à la paroi de la filière et à l'interface. Mais elles ne servent que de guide et les industriels ont souvent recours à une stratégie « essais-erreurs » pour concevoir un produit. Aussi, chaque résultat est difficilement transposable d'un matériau à un autre. C'est pourquoi, il a été essentiel de compléter ces progrès expérimentaux par des modélisations pour préciser les relations entre propriétés rhéologiques, conditions de co-extrusion et qualité du film produit. Ces instabilités interfaciales se forment dans des systèmes de polymères incompatibles, sans copolymères à l'interface. Nous ne décrivons pas ces modèles de façon détaillée. Nous ne mentionnerons que les travaux de R. Valette [49] qui sont des travaux à la fois expérimentaux et théoriques.

R. Valette [49] lors de sa thèse, remarque que ces instabilités interfaciales s'amplifient au cours de la progression du film dans la filière et croissent dans la direction de l'écoulement. Il s'agit donc d'instabilités de caractère convectif (figure 1.36), c'est-à-dire qu'elles se développent progressivement le long de la ligne d'extrusion. Les films instables pourraient être stables si la filière était suffisamment courte. R. Valette a étudié la période spatiale du défaut et la manière dont le système répond à une perturbation contrôlée. Pour ce faire, il a mis en place un dispositif expérimental original inspiré de Wilson et Khomami [50], capable de forcer périodiquement un système en introduisant dans l'écoulement une perturbation de débit de fréquence et d'amplitude contrôlées. R. Valette a ainsi montré que :

- Les systèmes stables, loin de la transition stable/instable, sont insensibles aux perturbations dont la fréquence varie de 0,2 à 1,0 Hz.
- Les systèmes fortement instables, loin de la transition stable/instable, sont très sensibles aux perturbations mais l'instabilité n'est pas bidimensionnelle (figure 1.37).
- Les systèmes instables proches de la transition stable/instable sont également très sensibles aux perturbations et l'instabilité reste bidimensionnelle. En plus du défaut spatial amplifié de manière exponentielle, un défaut secondaire peut apparaître lorsque le défaut est fortement perturbé (figure 1.38)

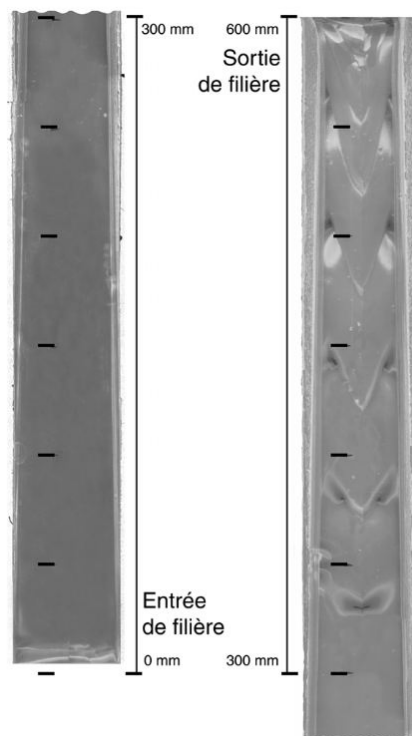


FIGURE 1.36 – Caractère convectif de l'instabilité interfaciale. Vue de dessus de la structure solidifiée extraite d'une co-extrusion polystyrène/polyéthylène (thèse R. Valette [49]). L'instabilité interfaciale est progressivement amplifiée le long de la filière.

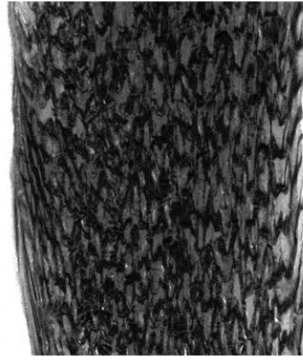


FIGURE 1.37 – Instabilité non bidimensionnelle provoquée par une perturbation contrôlée sur un système fortement instable.

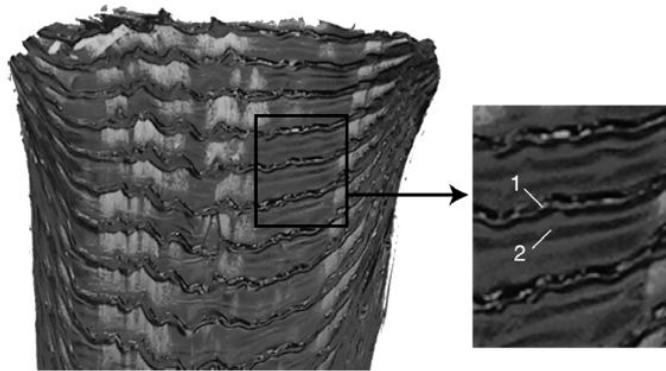


FIGURE 1.38 – Instabilité bidimensionnelle provoquée par une perturbation contrôlée sur un système instable proche de la transition stable/instable. En plus du défaut principal amplifié 1, on observe l'apparition d'une instabilité secondaire 2.

1.7 Conclusion

En conclusion, nous avons vu que la structure particulière d'un polymère lui confère une dynamique des chaînes qui dépend des sollicitations extérieures (contrainte et température) lorsqu'il est fondu. À l'état solide, les chaînes de structure suffisamment régulières s'organisent de manière ordonnée sous forme de structure cristalline avant de se figer. Cette structure cristalline s'organise elle aussi pour former une morphologie cristalline via les sphérolites.

Nous avons également vu que les polymères sont souvent immiscibles à cause de leur taille et les interactions répulsives entre eux. Une manière permettant d'augmenter la taille de la zone interfaciale dans laquelle il y a interaction entre différents polymères est d'ajouter des compatibilisants avec des copolymères diblocs ou des polymères réactifs qui se placent à l'interface. Ces compatibilisants ont pour effet de diminuer la tension interfaciale et d'augmenter l'adhésion entre les couches. Cependant, pour une efficacité d'adhésion, les chaînes doivent être longues afin de provoquer au minimum une déformation plastique qui se propage en tête de fissure et au mieux une déformation plastique diffuse. De ce fait, la diffusion des copolymères aux interfaces est lente et c'est pourquoi les industriels préféreront utiliser les polymères réactifs, plutôt des copolymères diblocs qui ont une taille moindre et leur structure évite la création de micelles. La structure de ce type de polymère permet l'enchevêtrement avec les chaînes d'un des polymères à compatibiliser d'un côté et une réaction chimique avec les chaînes de l'autre polymère à compatibiliser de l'autre côté de l'interface.

Enfin, nous avons également présenté brièvement le cadre dans lequel ces polymères sont utilisés et mis en œuvre. Il est important de mettre en œuvre des matériaux polymères composés de plusieurs couches de polymères afin de combiner plusieurs propriétés des constituants (voire en acquérir de nouvelles grâce à la synergie dépassant de simples effets additifs). Cependant la fabrication de ce type de film multicouche reste difficile à cause des défauts macroscopiques décrits dans ce chapitre.

Il existe un défaut plus subtil, à une échelle plus petite, localisé à l'interface interne entre les couches

de polymères et dont l'origine reste inconnue. Ce défaut est appelé le défaut de granité. Comme les défauts macroscopiques, il diminue également la qualité optique en affectant la capacité du film à donner une image nette d'un objet. La figure 1.39 montre un exemple du défaut de granité d'un film issu de la co-extrusion. Le titre du livre de L. H. Sperling « physical polymer science » n'apparaît pas net lorsqu'il est vu à travers un film à défaut de granité (le film n'est pas plaqué sur les lettres du titre du livre). En effet, si on se concentre sur une lettre, par exemple la lettre « M », on peut voir qu'elle n'apparaît pas de manière nette et on peut apercevoir des très petites ondulations à l'intérieur du film. C'est à l'identification des mécanismes produisant ce défaut de granité que nous nous sommes attachés, en concentrant nos efforts sur l'interface liant/EVOH (le liant étant une dispersion de PP-g-AM dans du PP) dans des films à cinq couches PP/liant/EVOH/liant/PP et en visant plus spécifiquement à cerner le rôle joué par les copolymères créés à l'interface dans l'apparition de ce défaut.

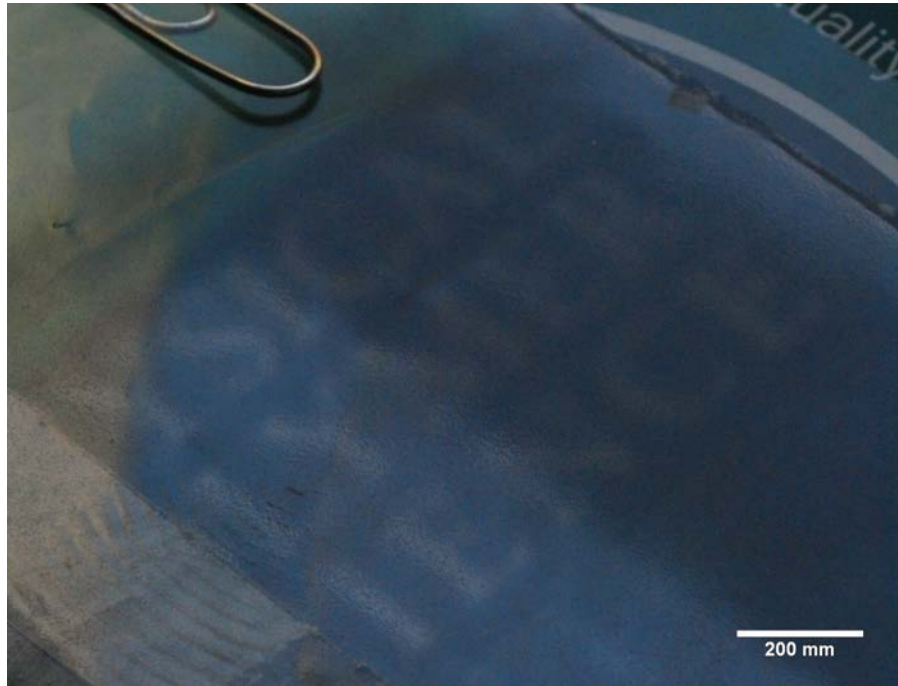


FIGURE 1.39 – Exemple de film à défaut de granité.

Chapitre 2

Caractérisation des matériaux

Il est indispensable de connaître les caractéristiques des matériaux étudiés pour pouvoir les utiliser ou interpréter les résultats expérimentaux de cette thèse. Nous nous focaliserons sur trois aspects essentiels : l'analyse moléculaire, les propriétés thermiques et les propriétés rhéologiques. Pour ce faire, ce chapitre contiendra dans une première section une description des techniques de caractérisation des matériaux. Il sera suivi de l'étude des deux polymères barrière : le PA6 et l'EVOH, du polymère externe PP, et des PP modifiés par ajout de la fonction anhydride maléique.

2.1 Techniques de caractérisation

2.1.1 Structure des molécules

Les masses molaires en nombre et en masse ont été déterminées en Chromatographie de Perméation de Gel (GPC). Cette caractérisation a été effectuée au CERDATO (Centre d'Études de Recherches et Développement, Serquigny) d'ARKEMA ou par nos collaborateurs à l'INSA (Lyon) sur un appareil GPC Malvern.

La GPC permet, en fait, de caractériser la distribution en masses d'un échantillon de polymère par un fractionnement de macromolécules en fonction de leur taille. L'expérience consiste à faire passer une solution de polymère diluée dans une colonne poreuse. Les plus petites chaînes sont retenues par la porosité de la colonne car elles parcourent l'ensemble des infractuosités : leur temps de séjour dans la colonne sont donc plus grands. Le détecteur, un réfractomètre différentiel, mesure une réponse S_i proportionnelle au nombre de monomères :

$$S_i \propto n_i M_i \quad (2.1)$$

où M_i est la masse molaire à un instant donné et n_i la fraction de polymères de masse M_i dans la distribution en masse. L'étalonnage se fait sur des étalons de distribution étroite, de masses molaires connues, classiquement des polystyrènes disponibles commercialement. Le tracé de la courbe d'étalonnage $\log(M_i) = f(V_i)$ (où V_i est le volume élué) permet de convertir le volume élué en masse molaire.

La figure 2.1 montre un exemple de courbe de GPC obtenue pour un échantillon d'EVOH. Les M_n , M_w et I_p sont alors définis de la manière suivante :

$$M_n = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i \frac{S_i}{M_i}} \quad (2.2)$$

$$M_w = \frac{\sum_i M_i S_i}{\sum_i S_i} \quad (2.3)$$

2.1.2 Analyse thermique

Certaines propriétés thermiques des produits ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle (*Differential Scanning Calorimetry* DSC) par Sandrine Mariot du Laboratoire de Physique de

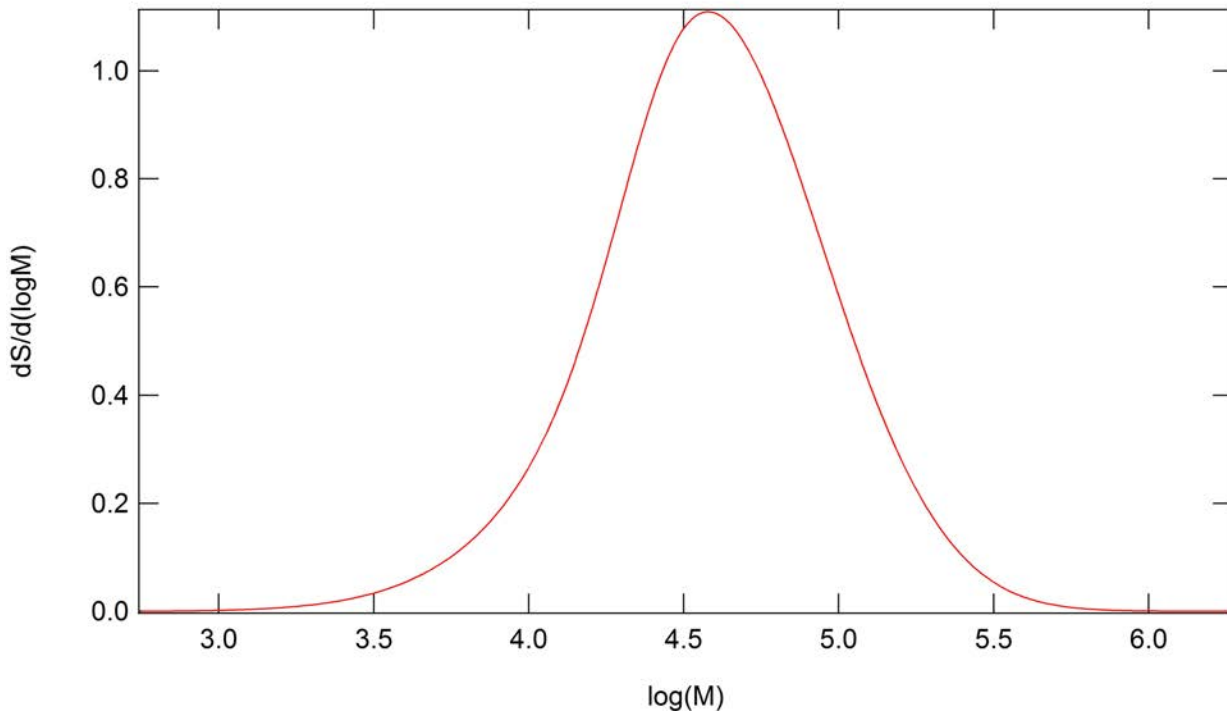


FIGURE 2.1 – Courbe d’une mesure faite en GPC sur un échantillon de poly(éthylène-co-vinyl alcool).

Solides (LPS) sur un appareil PerkinElmer PYRIS1 DSC, et d’autres par A. Bondon (INSA Lyon) sur l’appareil DSC Q22 de TA Instruments. L’objectif de ces mesures était d’avoir une idée des températures de fusion, et de cristallisation des polymères étudiés. En effet, comme nous l’avons rappelé dans le chapitre précédent, le temps ouvert à la réaction de greffage du copolymère à l’interface se fait lorsque l’un des polymères est à l’état fondu.

Principe de la DSC

La DSC est une technique d’analyse qui permet de mesurer une transition de propriétés physiques d’un matériau. Plus précisément, en appliquant une rampe de température au matériau étudié et à une référence, l’appareil mesure le flux de chaleur nécessaire aux deux compartiments pour suivre la rampe de température. Si, en dehors des transitions de phase, ce flux de chaleur n’est que la signature de la capacité calorifique, des pics remarquables apparaissent lors des transitions de phase ou lors de la transition vitreuse. Cette technique permet ainsi de déterminer précisément la température de fusion, la température de cristallisation et la température de transition vitreuse.

Préparation des échantillons à analyser en DSC

Les échantillons étudiés en DSC n’ont eu aucun traitement préalable, ni de nettoyage, ni de séchage. Ils ont été étudiés tels que fournis par ARKEMA, sous forme de film, de granulés ou de poudre.

Procédure utilisée en DSC

- Nous avons choisi de réaliser la même rampe de température pour tous les échantillons :
- une première montée en température à 10 °C/min de 50 °C à 250 °C,
 - une isotherme à 250 °C pendant 5 min pour s’affranchir de l’histoire thermique de l’échantillon,
 - un refroidissement à 10 °C/min de 250 °C à 50 °C,
 - une isotherme à 50 °C pendant 5 min,
 - une deuxième montée en température à 10 °C/min de 50 °C à 250 °C,
 - une isotherme à 250 °C pendant 5 min pour s’affranchir de l’histoire thermique de l’échantillon,
 - un refroidissement à 10 °C/min de 250 °C à 50 °C.

Remarques. Comme le taux de cristallinité est très sensible à l'histoire thermique et donc à la rampe de température imposée nous avons choisi de ne pas reporter les taux de cristallinités tels qu'ils peuvent être déduits des mesures de DSC car ils ne sont pas nécessairement révélateurs des taux observés sur les échantillons extrudés.

Analyse des spectres

Pour s'affranchir de l'histoire thermique, la caractérisation se fait à partir du deuxième balayage en température. La précision de la mesure de température est de 0,5 °C. Un spectre complet de DSC se présente comme sur la figure 2.2 où l'exemple de l'EVOH 3251 FS est représenté.

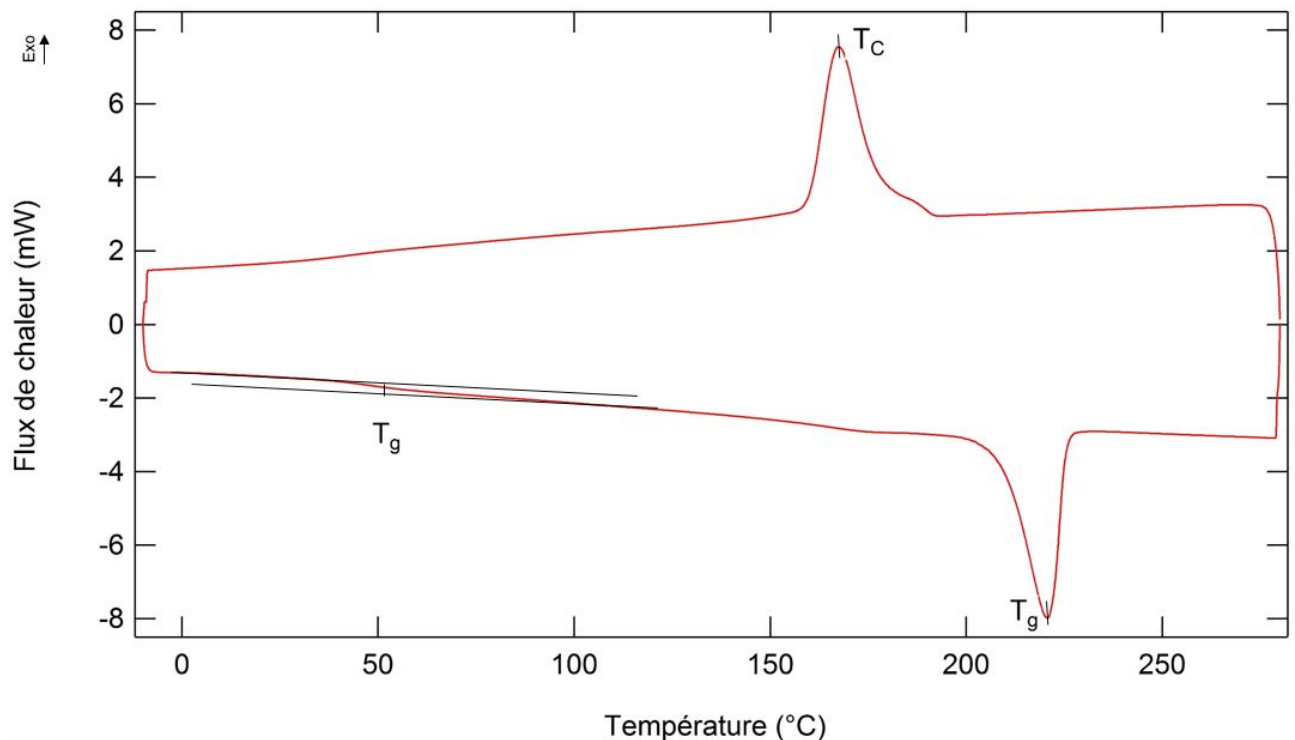


FIGURE 2.2 – Exemple de spectre en DSC de l'EVOH 3251 FS (ARKEMA). Détermination des températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse.

Température de transition vitreuse. La capacité calorifique d'un polymère augmente légèrement lors de la transition vitreuse essentiellement du fait du changement de volume libre. Sa température de transition vitreuse est mesurée par la position d'un point d'inflexion qui apparaît comme sur la figure 2.2.

Température de cristallinité et température de fusion. La cristallisation est un phénomène exothermique : il y a dégagement de chaleur. La fusion est, elle, endothermique. Ainsi, la température de cristallisation T_c relevée est le maximum du pic exothermique et celle de la fusion T_f est donc le maximum du pic endothermique.

2.1.3 Rhéologie

La connaissance du comportement rhéologique des matériaux utilisés est importante pour la modélisation des *process* industriels de mise en œuvre des matériaux à l'état fondu. Par ailleurs, la plupart des modèles faisant intervenir les instabilités nécessitent de connaître les propriétés rhéologiques.

Principe des mesures rhéologiques dans le domaine à cisaillement nul

Un moyen de définir le domaine dans lequel le comportement visqueux domine le comportement élastique et vice versa est de déterminer les modules dynamiques, c'est-à-dire le module de conservation

G' et le module de perte G'' lors d'une augmentation de la déformation. Une contrainte $\sigma(t)$ d'une déformation sinusoïdale $\gamma(t) = \gamma_0 \times \sin(\omega t)$ sur un polymère peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma(t) = G'(\omega) \times \sin(\omega t) + G''(\omega) \times \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

Avec $G'(\omega)$ le module de conservation en phase avec la déformation qui caractérise l'énergie emmagasinée dans le système sous forme élastique et $G''(\omega)$ le module de perte en quadrature de phase avec la déformation qui caractérise l'énergie dissipée dans le système sous forme visqueuse.

La viscosité dynamique $\eta(\gamma)$ est alors introduite et s'exprime de la manière suivante :

$$\eta(\gamma) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (2.5)$$

Appareil et conditions de mesure

Les mesures de rhéologie ont été effectuées par A. Bondon de l'INSA Lyon sur le rhéomètre Discovery Hybrid Rheometer-2 de TA Instruments en géométrie plan-plan avec un balayage oscillant de 628 à 0,05 rad/s ou de 628 à 0,2 rad/s. Les modules de conservation et de perte sont ainsi mesurés et la courbe de la viscosité en fonction de la fréquence a aussi été tracée. Nous relèverons en particulier la viscosité à cisaillement nul par la valeur de la viscosité mesurée à la fréquence la plus basse accessible. De plus, pour un des matériaux, une mesure de la stabilité de la viscosité au cours temps a été réalisée. La motivation de cette mesure sera expliquée plus tard dans ce même chapitre. Dans ce cas, la viscosité est mesurée en fonction du temps (pendant 83 minutes) à un taux de cisaillement constant en imposant une vitesse de rotation continue du plateau supérieur de l'appareil de 0,7 tour/min (ce qui correspond à une fréquence de pulsation de 0,1 rad/s).

Analyse des courbes

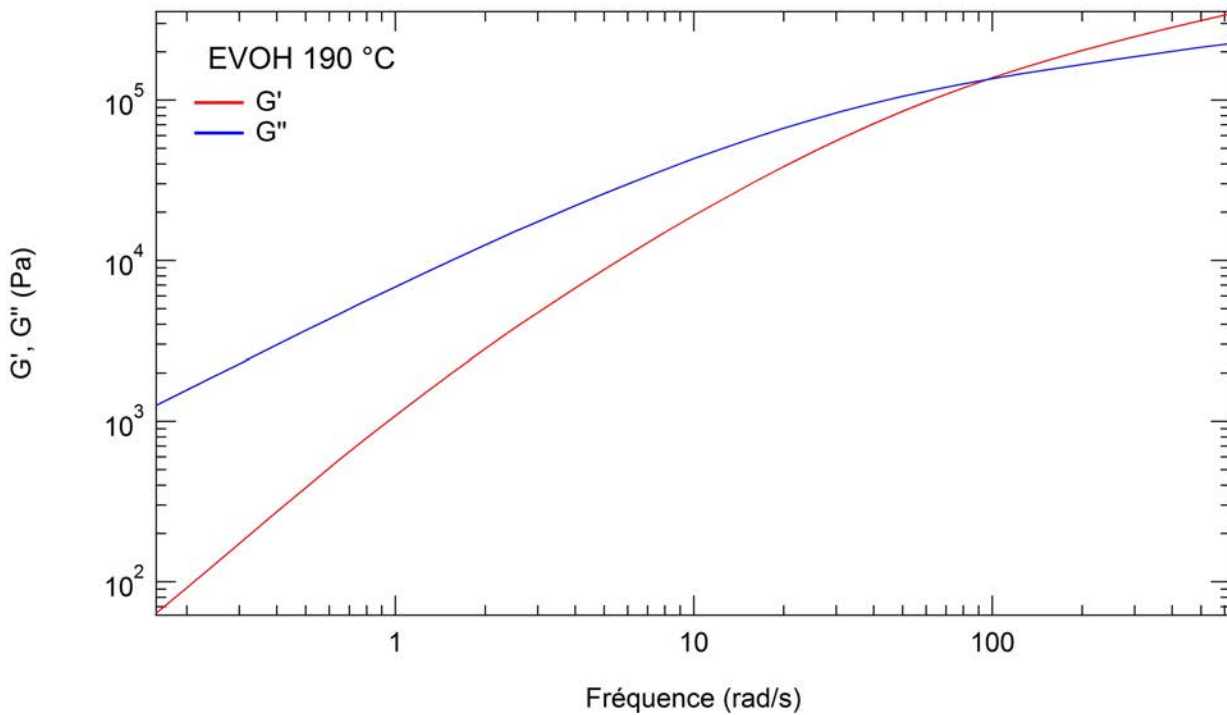


FIGURE 2.3 – Évolution du **module de conservation** (en rouge) et du **module de perte** (en bleu) en fonction de la fréquence de sollicitation de l'EVOH à 190 °C mesurée par A. Bondon.

Comme nous pouvons le voir sur le graphique G' , G'' en fonction de la fréquence de la figure 2.3, à de faibles fréquences de sollicitation, le module de conservation est inférieur au module de perte. Cette gamme de fréquences correspond à la domination de la composante visqueuse sur la composante

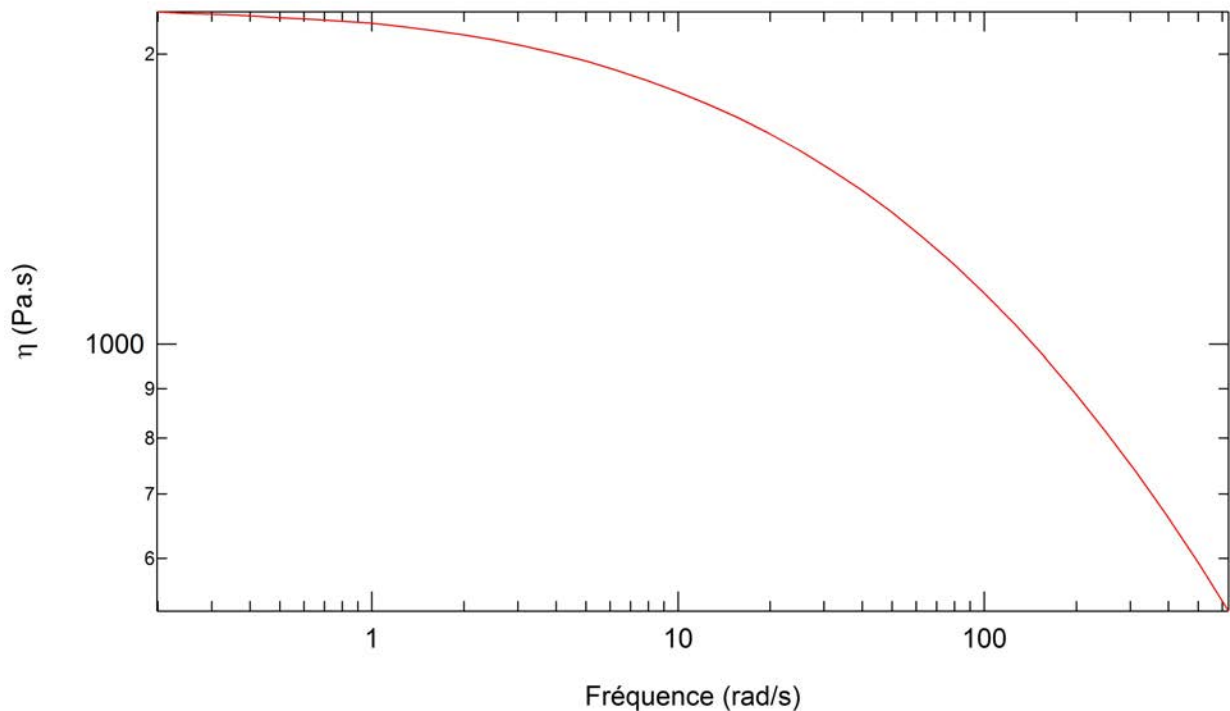


FIGURE 2.4 – Évolution de la viscosité d'un fluide rhéofluidisant (PA6 à 230 °C).

élastique. Cette courbe nous donne la limite en fréquence de sollicitation à laquelle le matériau supporte une déformation acceptable pour rester dans le domaine visqueux.

On peut aussi regarder les courbes de rhéologie de façon légèrement différente, en représentant la viscosité η en fonction de la fréquence ω (figure 2.4). Cette représentation reflète le caractère rhéofluidisant des polymères déjà évoqué dans le premier chapitre. La valeur limite de la viscosité à fréquence nulle, ou la valeur de la viscosité au plateau newtonien, peut être plus facilement visualisée, c'est cette valeur qui est repérée pour la suite.

Les mesures de ces viscosités à cisaillement nul ont été effectuées à plusieurs températures. Dans certains cas, nous avons été amenés à nous servir de la viscosité à cisaillement nul à d'autres températures que celles fixées lors des caractérisations rhéologiques des matériaux. Dans ces cas-là, la loi d'Arrhénius a été utilisée pour extrapoler la valeur $\eta(T')$ à la température T' à la valeur $\eta(T)$ à la température T :

$$\eta(T) = \eta(T') \exp\left(\frac{E_a(T)}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right) \quad (2.6)$$

Avec E_a l'énergie d'activation du polymère et k_B la constante de Boltzmann.

2.2 Matériaux utilisés

Cette partie présente dans un premier temps une analyse systématique de la structure des matériaux utilisés. Dans un deuxième temps, la synthèse et les applications générales de chaque matériau sont décrites. Enfin chaque paragraphe se termine par la présentation des résultats de GPC, DSC et de rhéologie des matériaux utilisés.

2.2.1 Polyamide 6

Structure et propriétés

Plus connu sous le nom de nylon, le polyamide 6 (PA6) (figure 2.5) est un polymère semi-cristallin de la famille des polyamides. La présence des fonctions amides et carbonyles lui confère une structure polaire et une forte tendance à former des liaisons hydrogène. Les chaînes de PA6 s'organisent spontanément de deux manières différentes qui constituent deux phases cristallines distinctes (la phase α et la phase γ).

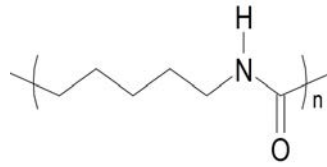
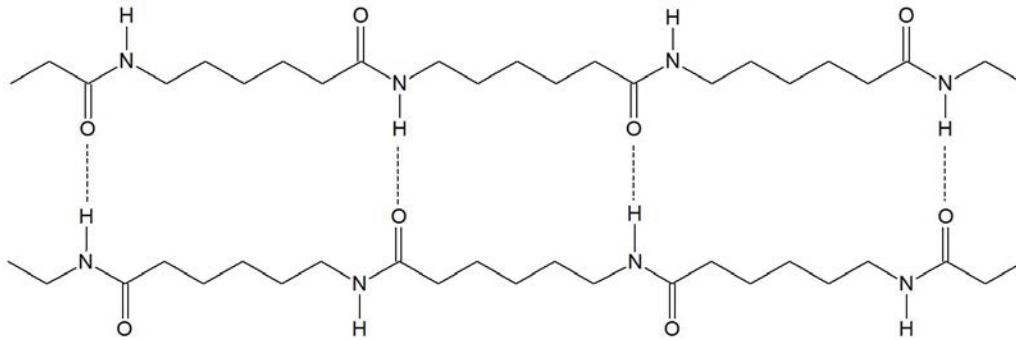
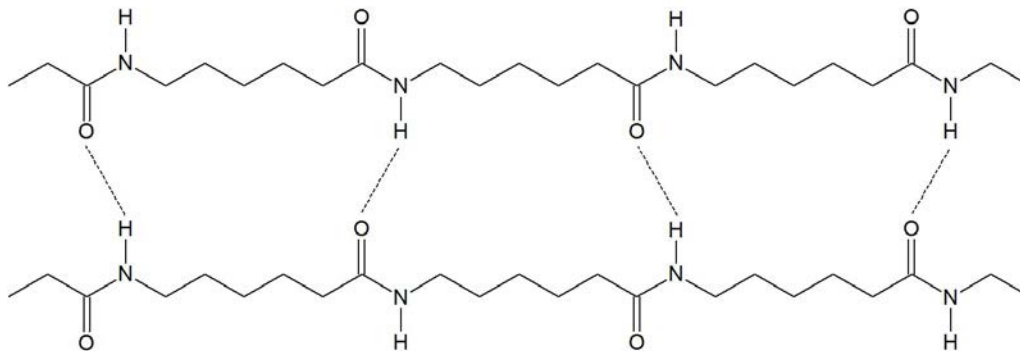


FIGURE 2.5 – Molécule de PA6.

Les liaisons hydrogènes se forment de telle façon que les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène se placent sur le même plan (figure 2.6), cette phase cristalline est appelée phase α , elle est thermodynamiquement stable.

FIGURE 2.6 – Représentation de la phase α de PA6. Les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont alignés.

L'autre forme, la phase γ est moins favorable car elle entraîne une plus grande contrainte dans sa conformation de chaînes. Les liaisons amide sont soumises à une torsion d'un angle environ de 60° (figure 2.7).

FIGURE 2.7 – Représentation de la phase γ de PA6. La contrainte de la molécule est plus grande que la phase α .

La structure particulière du PA6 (figure 2.6 et 2.7) gêne la perméation des gaz donnant de bonnes propriétés de barrière à l'oxygène, ce qui est très utile dans l'emballage alimentaire. Le matériau polymère PA6 est également doté de propriétés chimiques intéressantes comme la résistance aux huiles et aux graisses. Ce polymère semi-cristallin est soluble dans l'acide formique et l'acide sulfurique.

Concernant les propriétés physiques, le PA6 a une résistance aux chocs et à l'abrasion, une résistance élevée à la rupture à la traction.

Synthèse

Le PA6 est obtenu par polycondensation par ouverture de cycle du carpolactame (figure 2.8) en présence d'une petite quantité d'eau à 250°C . La dernière étape de la synthèse est l'élimination de l'eau. La conséquence directe de cette synthèse par élimination d'eau est l'aspect très hygroscopique

du PA6 qui peut provoquer une baisse de ses propriétés barrière à l'oxygène ou de ses propriétés mécaniques [51], ou même induire une dépolymérisation lors d'un recuit ultérieur. Néanmoins, dans notre cas, la couche de PA6 est souvent à l'intérieur du film, ce qui limite ces inconvénients. Nous n'avons pas caractérisé la reprise en eau d'un film de PA6 après une étape de séchage mais lors des expériences du chapitre 4 et 5, sauf cas contraire énoncé, le matériau a été séché dans une étuve à 80 °C sous vide pendant une nuit.



FIGURE 2.8 – Synthèse du PA6.

Applications

Le développement industriel de ce polymère a été accéléré après la pénurie de soie pendant la Seconde Guerre mondiale. Aujourd'hui, il est utilisé pour les poils de brosses à dents, les vêtements, des pièces moulées et, dans notre cas, des films alimentaires.

Caractérisation du matériau utilisé

Le PA6 utilisé est le PA6 Ultramid B36 LN de BASF.

GPC. L'étude GPC du PA6 dans de l'hexafluoroisopropanol (HFIP) donne les résultats exposés dans le tableau 2.1.

	PA6
M_n (g/mol)	55000
M_w (g/mol)	95000
I_P	1,7

TABLE 2.1 – Étude de GPC du PA6 : valeurs de M_n , M_w et I_P .

DSC. L'étude de DSC du PA6 donne les résultats présentés dans le tableau 2.2.

	PA6
T_f (°C)	221
T_c (°C)	197
T_g (°C)	47

TABLE 2.2 – Étude de DSC du PA6 : valeurs de T_f , T_c et T_g .

Les valeurs correspondent à un échantillon non séché au préalable. Batzer *et al.* [51] ont montré que la T_g du PA6 diminuait excessivement si les échantillons se gorgeaient d'eau, cette dernière jouant le rôle de plastifiant en rompant les liaisons hydrogène du PA6. Dans l'équipe, F. Kalb [52] a aussi reporté une différence de température de transition vitreuse du PA6 lorsque celui-ci est séché ou non. Néanmoins, les propriétés thermiques n'étant pas *a priori* les plus importantes dans cette étude, nous n'avons pas cherché à reproduire ces résultats.

Rhéologie. Les mesures ont été effectuées à 230 °C et 250 °C. Les valeurs de la viscosité à cisaillement nul relevées sont celles mesurées à la plus basse fréquence : 0,2 rad/s. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.3 et les courbes sont représentées en annexe.

	PA6
η à 230 °C (Pa.s)	2213
η à 250 °C (Pa.s)	1210
Limite domaine visqueux à 230 °C (rad/s)	565
Limite domaine visqueux à 230 °C (rad/s)	> 630

TABLE 2.3 – Viscosités à cisaillement nul du PA6 à 230 °C et 250 °C et limites du domaine visqueux à ces températures.

2.2.2 poly(éthylène-co-vinyl alcool)

Structure et propriétés

Le poly(éthylène-co-vinyl alcool) (EVOH) est un copolymère éthylène-vinyl alcool dont le pourcentage d'alcool est variable. Dans notre cas, nous utilisons un taux d'éthylène de 32%. La formule chimique est décrite dans la figure 2.9.

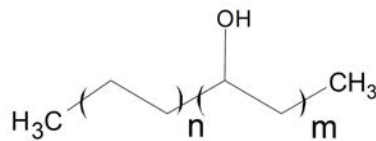


FIGURE 2.9 – Formule chimique de l'EVOH.

On note la présence des groupements hydroxyles propices à former des liaisons intermoléculaires par des liaisons hydrogène. Cette structure confère au matériau de bonnes propriétés barrière à l'oxygène, au dioxyde de carbone et aux arômes mais il est sujet à une grande hygroscopicité. Nous faisons attention à effectuer un séchage efficace à l'étuve sous vide à 80 °C pendant une nuit avant chaque utilisation dans les expériences décrites dans les chapitres 4 et 5.

Une étude plus approfondie sur la dégradation de l'EVOH a été faite par J. Lagaron *et al.* [53]. Ils ont mesuré une perte de masse en thermogravimétrie de l'EVOH après une exposition à l'air à différentes températures au-dessus de la température de fusion. Cette perte de masse est accentuée avec la température et des analyses en infrarouge montrent une diminution des groupements alcool au détriment des groupements carbonyle et alcène. La réaction de dégradation est représentée sur la figure 2.10.

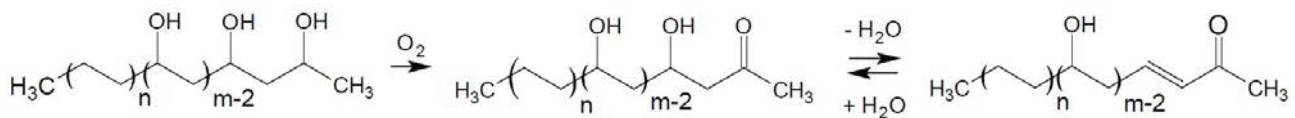


FIGURE 2.10 – Dégradation de l'EVOH selon J. Lagaron *et al.* [53].

Les problèmes de dégradation devront être gardés en mémoire lorsque nous serons amenés à fondre le polymère jusqu'à une température s'élevant à 235 °C.

Par contre, les propriétés mécaniques de l'EVOH, du point de vue de la rigidité, sont assez faibles et diminuent avec le taux d'éthylène.

Synthèse

L'EVOH est obtenu par hydrolyse du poly(éthylène vinyl acétate) (EVA) qui est lui-même synthétisé par polymérisation en solution de l'éthylène et de l'acétate de vinyl (figure 2.11).

Applications

Grâce à ses bonnes propriétés barrière, il est beaucoup utilisé dans le domaine du biomédical et dans l'industrie pharmaceutique. En ce qui concerne l'utilisation de l'EVOH dans le cadre de cette

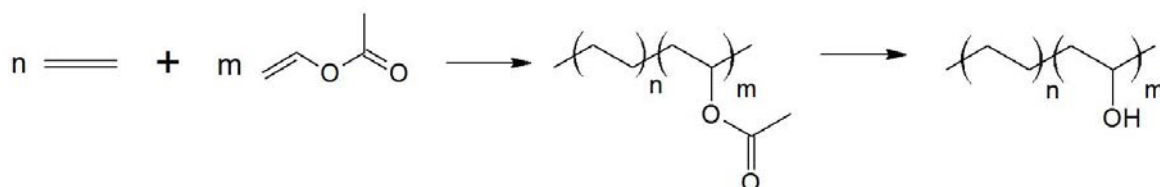


FIGURE 2.11 – Synthèse de l'EVOH.

thèse est l'emballage alimentaire : l'EVOH fourni un bon matériau barrière à l'oxygène et aux arômes.

Caractérisation du matériau utilisé

L'EVOH utilisé est l'EVASIN 3251FS (ARKEMA).

GPC. L'étude GPC de l'EVOH dans de l'hexafluoroisopropanol (HFIP) donne les résultats présentés dans le tableau 2.4.

	EVOH
M_n (g/mol)	25500
M_w (g/mol)	56500
I_P	2,2

TABLE 2.4 – Étude de GPC de l'EVOH : valeurs de M_n , M_w et I_P .

DSC. L'étude de DSC de l'EVOH donne les résultats présentés dans le tableau 2.5.

	EVOH
T_f (°C)	185
T_c (°C)	160
T_g (°C)	61

TABLE 2.5 – Étude de DSC de l'EVOH : valeurs de T_f , T_c et T_g .

Comme pour le PA6, la température de transition vitreuse diminue en présence d'humidité [54].

Rhéologie. Les mesures ont été effectuées à 190 °C, 210 °C, 230 °C. Les valeurs de la viscosité à cisaillement nul relevées sont celles mesurées à la plus basse fréquence : 0,2 rad/s, 0,3 rad/s ou 0,8 rad/s. La réticulation de l'EVOH a conduit à un arrêt précoce de certaines mesures. Nous présentons tout de même les résultats dans le tableau 2.6 et les courbes sont représentées en annexe.

	EVOH
η à 190 °C (Pa.s)	7984
η à 210 °C (Pa.s)	4288
η à 230 °C (Pa.s)	2215
Limite domaine visqueux à 190 °C (rad/s)	96
Limite domaine visqueux à 210 °C (rad/s)	192
Limite domaine visqueux à 230 °C (rad/s)	359

TABLE 2.6 – Viscosités à cisaillement nul du EVOH à 190 °C, 210 °C, 230 °C et limites du domaine visqueux à ces températures.

L'observation de la réticulation de l'EVOH nous pousse à faire une étude de la stabilité en viscosité au cours du temps. La courbe de l'évolution de la viscosité en fonction du temps de l'EVOH à 210 °C est donnée dans la figure 2.12. Jusqu'à 32 minutes, la viscosité de l'EVOH oscille entre 4860 et 4880 Pa.s

mais à partir de 42 minutes, la viscosité de l'EVOH ne fait qu'augmenter allant de 4910 à 5230 Pa.s à 83 minutes (soit une augmentation de 6,5% en 42 minutes). On attribue cette augmentation à la réticulation de l'EVOH à partir de 40 minutes de chauffe à 210 °C. En effet, à l'issue de la dégradation à température élevée, le polymère forme des radicaux qui réagissent entre eux pour former un réseau réticulé (figure 2.13). Nous accorderons une très grande importance à ce phénomène car c'est un paramètre non négligeable qui conditionne les résultats obtenus pour la mesure de la tension interfaciale (chapitre 4).

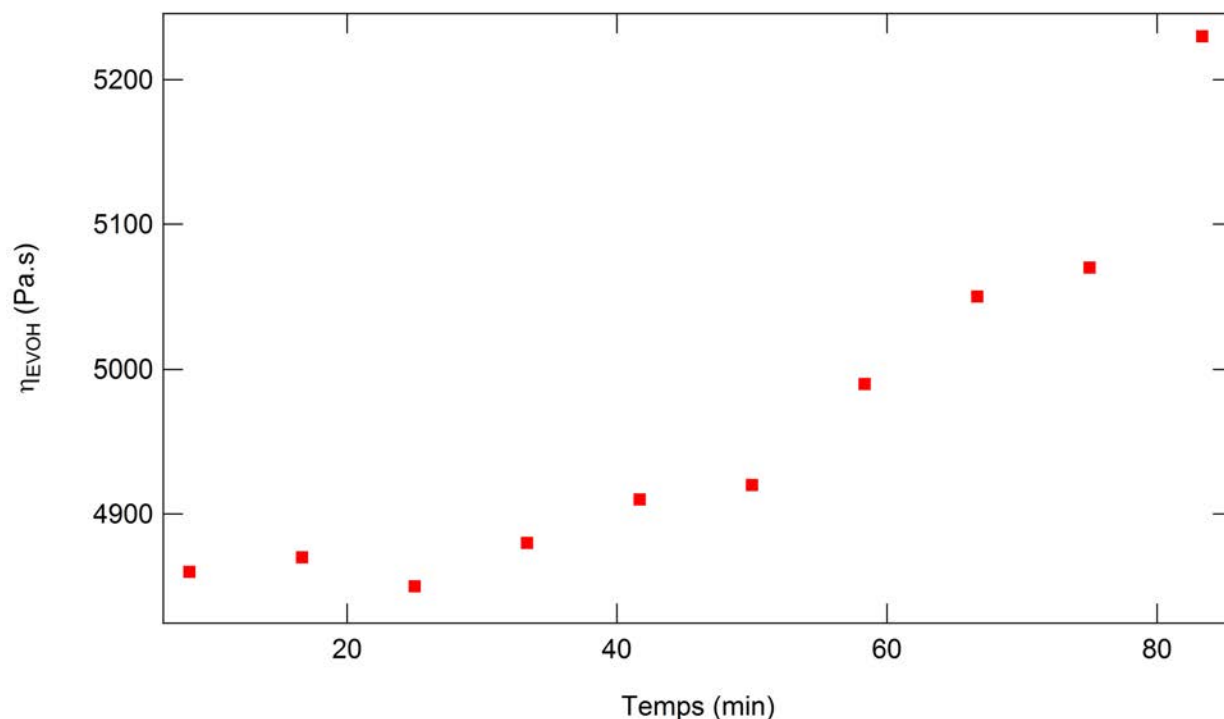


FIGURE 2.12 – Évolution de la viscosité à cisaillement nul en fonction du temps à taux de cisaillement constant à 0,1 rad/s de l'EVOH à 210 °C.

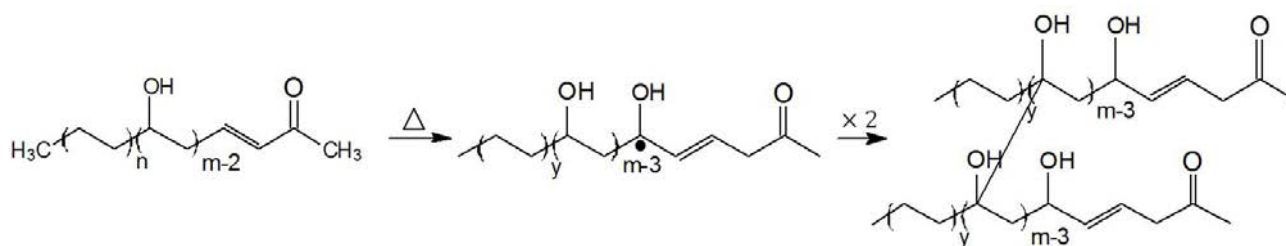


FIGURE 2.13 – Réticulation de l'EVOH.

2.2.3 Polypropylène

Structure et propriétés

La structure du polypropylène (PP) ne présente aucun hétéroatome, elle consiste à un enchaînement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ce qui rend le polymère apolaire (figure 2.14). Les monomères peuvent s'agencer de différentes manières qui donnent lieu à plusieurs configurations stériques : c'est la tacticité de la molécule. Selon la position des groupements méthyle par rapport à la longue chaîne carbonée, le PP peut être :

- isotactique, si les groupes méthyles sont tous localisés du même côté du plan de la chaîne carbonée,
- syndiotactique, si les groupes méthyles sont alternativement de part et d'autre de la chaîne carbonée,

— atactique, si les groupes méthyles sont répartis de manière aléatoire le long de la chaîne carbonée.

La figure 2.15 décrit les différentes structures de PP.

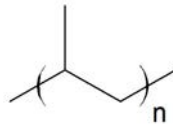


FIGURE 2.14 – Structure chimique du PP.

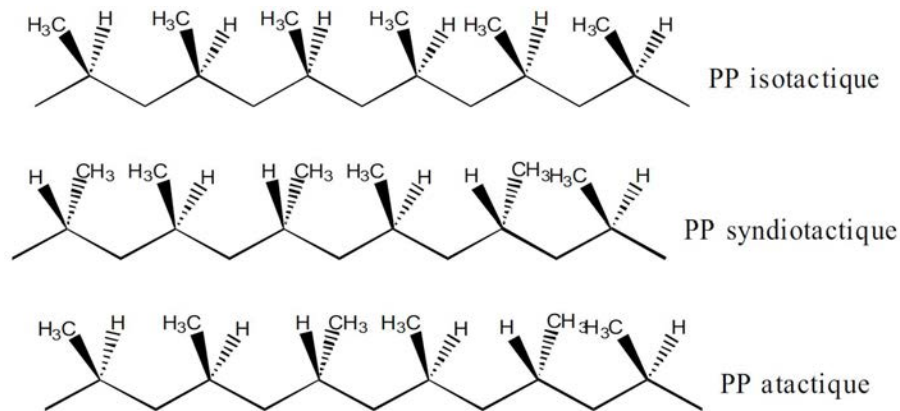


FIGURE 2.15 – Différentes structures de PP.

En raison de sa stéréo-structure, le polypropylène atactique ne peut cristalliser [55].

Le PP utilisé est un PP isotactique. Nous décrirons uniquement cette classe. Il possède une grande rigidité et une grande tenue aux chocs et la perméabilité à la vapeur d'eau est très faible. Il possède également de bonnes propriétés chimiques, pratiquement insoluble dans la majorité des solvants. Le xylène bouillant (140 °C) est l'un des rares solvants du PP.

Synthèse

Le PP est un polymère thermoplastique semi-cristallin synthétisé par la polymérisation du propylène (CH_2CHCH_3) en présence éventuelle de monomère de polyéthylène (CH_2CH_2)_n (figure 2.16). Deux voies de polymérisation sont possibles, la polymérisation par catalyse Ziegler-Natta ou par catalyse métallocène.

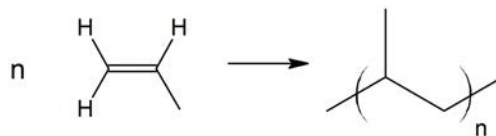


FIGURE 2.16 – Synthèse du PP.

Applications

Le PP est utilisé dans le textile pour sa faible densité et sa haute ténacité. Il se retrouve également dans la carrosserie des automobiles. En ce qui nous concerne, il est utilisé dans l'emballage alimentaire, il se trouve à l'extérieur de l'assemblage pour ses bonnes propriétés mécaniques.

Caractérisation du matériau utilisé

Le PP utilisé dans le cadre de cette thèse est le PP RD 204 CF (BOREALIS).

GPC. Les masses molaires moyennes en nombre et en masse ont été déterminées par GPC par A. Bondon à l'INSA dans du trichlorobenzène et les valeurs sont données dans le tableau 2.7 :

	PP
M_n (g/mol)	88000
M_w (g/mol)	299000
I_P	3,4

TABLE 2.7 – Étude de GPC du PP : valeurs de M_n , M_w et I_P .

DSC. La température de transition vitreuse du PP dans les conditions de l'expérience n'a pas pu être déterminée. Les températures de fusion et de cristallisation sont données dans le tableau 2.8.

	PP
T_f (°C)	148
T_c (°C)	101

TABLE 2.8 – Étude de DSC du PP : valeurs de T_f et T_c .

Rhéologie. Les mesures ont été effectuées à 170 °C, 190 °C, 210 °C, 230 °C et 240 °C. Les valeurs de la viscosité à cisaillement nul relevées sont celles mesurées à la plus basse fréquence : 0,05 rad/s ou 0,1 rad/s. Les résultats sont décrits dans le tableau 2.9 et les courbes sont représentées en annexe.

	PP
η à 170 °C (Pa.s)	5036
η à 190 °C (Pa.s)	3229
η à 210 °C (Pa.s)	2099
η à 230 °C (Pa.s)	1389
η à 240 °C (Pa.s)	863
Limite domaine visqueux à 190 °C (rad/s)	NC
Limite domaine visqueux à 190 °C (rad/s)	62
Limite domaine visqueux à 210 °C (rad/s)	97
Limite domaine visqueux à 230 °C (rad/s)	141
Limite domaine visqueux à 240 °C (rad/s)	NC

TABLE 2.9 – Viscosités à cisaillement nul du PP à 170 °C, 190 °C, 210 °C, 230 °C et 240 °C et limites du domaine visqueux à ces températures. Les limites du domaine visqueux non déterminées sont notées NC.

Remarque : dans le manuscrit, nous allons également parler de PP* qui est une formulation venant de PP RD 204 CF et ayant subie la même histoire thermique et rhéologique que le liant-3a (voir paragraphe PP maléisé et liant). N'ayant pas eu la nécessité d'utiliser ce matériau dans les expériences, nous avons caractériser uniquement les masses molaires moyennes et la température de fusion ($M_n = 47500$ g/mol, $M_w = 196500$ g/mol et $T_f = 142^\circ\text{C}$)

2.2.4 PP maléisé et liant

Structures et propriétés

La popularité du PP vient de son bas coût et de ses propriétés mécaniques mais il est inutilisable tel quel dans le domaine des emballages alimentaires du fait de sa forte perméabilité aux gaz. La solution est alors de l'assembler à d'autres polymères comme le PA6 ou l'EVOH. Cependant, pour les raisons déjà évoquées dans le précédent chapitre, le PP est incompatible au PA6 et à l'EVOH. Pour les rendre compatibles, le PP maléisé est utilisé comme polymère réactif. Selon les formulations, la chaîne

de PP contient une ou plusieurs fonctions anhydride maléique (figure 2.17). Elle réagit chimiquement avec les fonctions amines du PA6 (figure 1.19) ou les fonctions alcool de l'EVOH (figure 1.18).

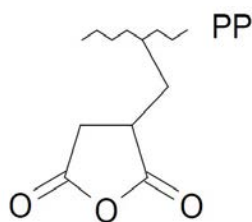


FIGURE 2.17 – Schéma de la structure du PP maléisé.

Synthèse

La fonctionnalisation en anhydride maléique sur les polyoléfines est un problème ancien [56] et bien documentée [57, 58, 59]. Les deux modes de greffage de l'anhydride maléique sur le PP utilisés dans le cadre de cette thèse sont le greffage en extrusion réactive et le greffage en solution. Des études ont été menées en extrusion réactive [60, 61] et en solution [56, 62, 63, 64], ces deux procédés se font en présence de peroxyde par voie radicalaire.

Extrusion réactive. Le *process* utilisé en industrie est celui de la synthèse en extrusion réactive.

Le PP fondu rend la viscosité du mélange élevée. Quelques pour cent d'anhydride maléique et du peroxyde sont ajoutés. Le contrôle se fait donc principalement par diffusion à haute température. En raison de la température appliquée pour effectuer la réaction, l'efficacité de greffage n'est pas optimisée.

D'une manière générale, les facteurs importants pour contrôler le nombre moyen d'anhydride maléique greffé sont au niveau :

- *Des monomères anhydride maléique* : leur concentration, leur solubilité dans le PP fondu, leur volatilité, leur réactivité sur les initiateurs et sur les radicaux et leur capacité à s'homopolymériser.
- *Des initiateurs* : leur temps de demi-vie, leur solubilité dans le PP fondu ainsi que dans le monomère anhydride maléique, leur réactivité sous forme de radicaux, leur volatilité.
- *Des co-agents* : leur capacité à inhiber les réactions secondaires.

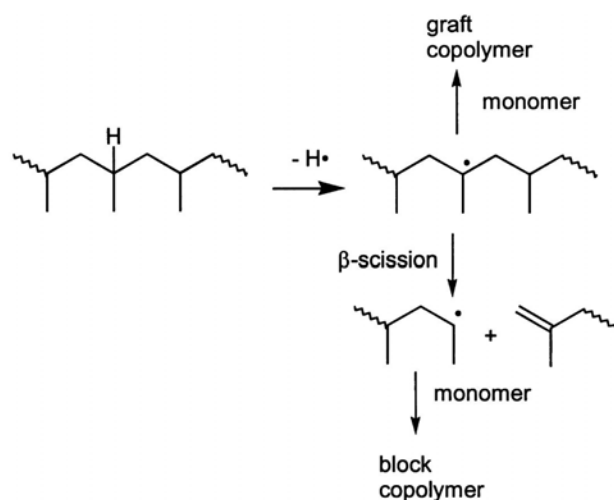
Les conditions de *process* sont également très importants pour les raisons suivantes :

- *La température* induit souvent une dégradation prononcée du PP, une réduction du temps de demi-vie de l'initiateur et une modification des paramètres de solubilité du monomère et de l'initiateur dans le PP et des paramètres rhéologiques.
- *La pression* conditionne la solubilité du monomère et de l'initiateur dans le PP.

L'efficacité de greffage de l'anhydride maléique dépend de plusieurs paramètres qui conditionnent la présence d'autres réactions parallèles à la réaction de greffage. Les réactions secondaires maîtrisées ou non, sont de quatre natures différentes. Elles peuvent être des réactions de réticulation du PP radicalaire, des scissions de chaînes (β -scission) présentées dans la figure 2.18, des dégradations du PP provoquées par le cisaillement et l'homopolymérisation du monomère d'anhydride maléique donnant des poly(anhydride maléique) greffés ou non [65].

Néanmoins, la β -scission ne doit pas être systématiquement prise comme réaction secondaire car elle est bien documentée et en conséquence, elle est plutôt utilisée à profit afin de contrôler la taille des chaînes de PP maléisées.

En solution. Dans le cadre de cette thèse, la synthèse de PP maléisé en solution a également été initiée. Toutes les particularités exposées concernant le PP maléisé synthétisé par extrusion réactive sont valables pour la voie en solution. Toutefois comme le polymère, le peroxyde et l'anhydride maléique sont dissous dans un solvant (le plus souvent le xylène), cette méthode de synthèse supprime tous les effets liés à la diffusion grâce au solvant. Les différences majeures sont donc la viscosité et la température du milieu réactionnel (moins élevées pour la voie en solution par rapport à l'extrusion réactive), ce qui limite les réactions secondaires et diminue le temps de réaction.

FIGURE 2.18 – Réaction de β -scission du PP.

Un récapitulatif comparatif est décrit dans le tableau 2.10.

	Extrusion réactive	Solution
Température	Elevée	Basse
Viscosité	Elevée	Basse
Cinétique de réaction	Elevée	Basse
Constituants dans le mélange	PP Anhydride maléique Péroxyde	PP Anhydride maléique Péroxyde Solvant
Nombre de réactions secondaires	Elevé	Bas

TABLE 2.10 – Tableau de comparaison entre le greffage de l'anhydride maléique sur le PP en extrusion réactive et en solution.

La localisation de l'anhydride maléique

La localisation privilégiée des anhydrides maléiques entre le bout de chaîne, le long de la chaîne ou dans le squelette du PP reste incertaine et est un sujet à controverse. B. De Roover [66] et W. Heinen [62] donnent deux versions différentes. Lors du mélange entre le peroxyde et le PP, le peroxyde se décompose avec un taux de décomposition (ou le temps de demi-vie) dépendant de la température. Le peroxyde radicalaire ainsi créé arrache un atome d'hydrogène d'un des carbones tertiaires du fait de la stabilité des radicaux des carbones tertiaires par rapport à celle des carbones secondaires et primaires, ce qui a pour conséquence la forme radicalaire du PP. À ce moment, soit une β -scission est observée soit un greffage de l'anhydride maléique est effectué et c'est à ce niveau que B. de Roover et W. Heinen sont en désaccord. B. de Roover propose un greffage de l'anhydride maléique après une β -scission alors que pour W. Heinen, le greffage peut survenir juste après l'arrachement de l'hydrogène.

La réaction de greffages de l'anhydride maléique sur le PP proposé par W. Heinen [62] est décrite dans la figure 2.19 et celle de de Roover [66, 67] dans la figure 2.20. La différence semble être liée aux conditions de la réaction. B. de Roover a fait une réaction à 190 °C alors que W. Heinen l'a fait à 170 °C en extrusion réactive et en solution (il ne trouve pas de dissimilitude entre les deux voies de réaction).

Néanmoins, une méthode utilisant du borane permet de s'assurer de la position terminale de la fonction anhydride maléique sur l'ancrage du PP [68]. Cette synthèse non seulement permet de mieux contrôler la taille des chaînes greffées mais en plus n'implique pas de dégradation du PP.

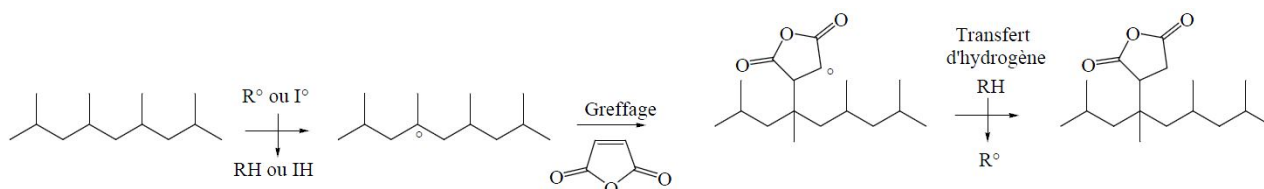


FIGURE 2.19 – Réaction de greffage de l'anhydride maléique proposée par W. Heinen [62].

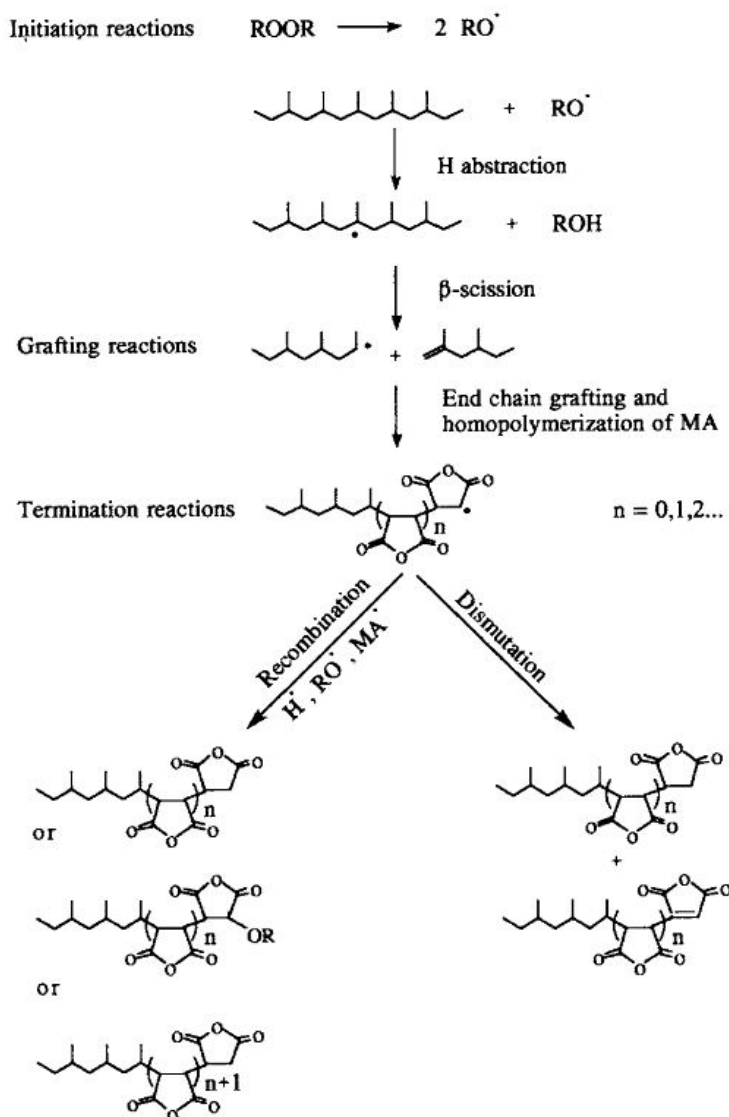


FIGURE 2.20 – Réaction de greffage de l'anhydride maléique proposée par de B. de Roover [66].

Taux de greffage

Le taux de greffage des anhydrides maléiques est déterminé selon une méthode interne à ARKEMA fondée sur la spectroscopie infrarouge par transmission (les généralités sur la spectroscopie infrarouge vont être exposées dans le chapitre 5). À partir d'une calibration effectuée sur une quantité connue d'anhydride maléique, la valeur absolue du taux de greffage τ en masse est déterminée et si elle est multipliée par le rapport masse d'anhydride sur masse de l'échantillon, ce taux de greffage est converti en un nombre moyen d'anhydride par chaîne de masse M_n , noté f :

$$f = \tau \frac{M_n}{M_{\text{anhydride}}} = \tau \frac{M_n}{100} \quad (2.7)$$

Comme f est déterminé à partir de la masse moyenne en nombre, il est de la même manière que

cette dernière, une valeur moyenne.

Contrairement au PP pur, le PP maléisé obtenu est légèrement polaire grâce aux groupement anhydride maléique polaire et l'architecture macromoléculaire et la masse molaire moyenne changeront sous l'effet des radicaux (dégradation par β -scission). Ces paramètres influent sur les propriétés thermiques et sur les propriétés rhéologiques.

Caractérisation des polypropylènes maléisés utilisés

Dans le cadre de cette thèse, deux formulations de polypropylène maléisé ont été utilisées, l'une est synthétisée en solution, l'autre est synthétisée en extrusion réactive. Le premier noté C-3a contient de trois à six anhydrides maléiques par chaîne en moyenne et le deuxième noté C-1b contient un anhydride maléique par chaîne en moyenne. Le terme général pour nommer ces composés est « concentré ». À l'issue de la synthèse, les concentrés C-3a et C-1b sont dilués dans du PP RD 204 CF, ils seront appelés liant-3a et liant-1b et le terme général qui désignera les formulations issues de la dilution des concentrés dans du PP est liant.

GPC. La caractérisation GPC, le pourcentage d'anhydride maléique et le nombre moyen d'anhydride maléique des concentrés et liants sont résumés dans le tableau 2.11. Concernant le produit commercial, pour des raisons de confidentialité aucune information sur le nombre d'anhydride maléique nous a été fournie. La dilution du concentré commercial est noté liant-o.

	C-3a	C-1b	Liant-3a	Liant-1b	Liant-o
M_n (g/mol)	21500	21000	53000	53000	55500
M_w (g/mol)	59500	79500	230000	209500	229000
I_P	2,8	3,8	4,4	4	4,1
% anhydride maléique	2,8	0,75	0,1	0,09	NC
Nombre moyen d'anhydrides maléique	3 à 6	1	3 à 6	1	NC

TABLE 2.11 – Caractérisation moléculaire des concentrés et des liants.

DSC. Les études de DSC des concentrés et liants sont résumées dans le tableau 2.12.

	C-3a	C-1b	Liant-3a	Liant-1b	Liant-o
T_f (°C)	142	140	142	140	141
T_c (°C)	103	96	103	96	103

TABLE 2.12 – Étude de DSC du PP : valeurs de T_f , T_c .

Rhéologie. Les mesures ont été effectuées sur les liants à 170 °C, 190 °C, 210 °C, 230 °C et 240 °C. Les valeurs de la viscosité à cisaillement nul relevées sont celles mesurées à la plus basse fréquence : 0,05 rad/s ou 0,1 rad/s. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.13 et les courbes sont représentées en annexe.

2.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir les masses molaires moyennes, de caractériser les propriétés thermiques et rhéologiques des matériaux que nous avons utilisés dans les expériences qui seront décrites dans les chapitres suivants. Il nous a également laissé voir les instabilités rhéologiques et la tendance hygroscopique ou à la dégradation de certains de ces matériaux. Nous sommes donc avisés et nous garderons ces inconvénients en mémoire pour l'interprétation des résultats des expériences des chapitres 4 et 5.

Ce chapitre se conclut avec un tableau récapitulatif (tableau 2.14) des caractérisations nécessaires pour les expériences décrites dans la suite du manuscrit.

	Liant-3b	Liant-1a	Liant-o
η à 170 °C (Pa.s)	3707	2764	5879
η à 190 °C (Pa.s)	2516	1756	3799
η à 210 °C (Pa.s)	1574	1119	2378
η à 230 °C (Pa.s)	1016	712	1527
η à 250 °C (Pa.s)	653	461	966
Limite domaine visqueux à 170 °C (rad/s)	NC	NC	NC
Limite domaine visqueux à 190 °C (rad/s)	79	104	76
Limite domaine visqueux à 210 °C (rad/s)	122	162	116
Limite domaine visqueux à 230 °C (rad/s)	182	242	174
Limite domaine visqueux à 250 °C (rad/s)	NC	NC	NC

TABLE 2.13 – Viscosités à cisaillement nul des liants à 170 °C, 190 °C, 210 °C, 230 °C et 250 °C et limites du domaine visqueux à ces températures. Les limites du domaine visqueux non déterminées sont notées NC.

	PA6	EVOH	PP	Liant-3b	Liant-1a	Liant-o
M_n	55000	25500	88000	53000	53000	55500
T_f (°C)	221	185	148	142	140	141
η à 200 °C (Pa.s)		5801	2559	1959	1420	3017
η à 210 °C (Pa.s)		4238	2056	1574	1135	2404
η à 235 °C (Pa.s)	1898	1933	1189	910	649	1363
% anhydride maléique (AM)	0	0	0	0,1	0,09	NC
Nombre moyen d'AM par chaîne	0	0	0	3 à 6	1	NC

TABLE 2.14 – Résumé des caractérisations des matériaux utilisés nécessaires aux expériences. La viscosité du PA6 ne peut être déterminée aux températures inférieures à sa température de fusion (221 °C).

N.B : il est important de noter que nous appellerons *PP-g-AM* les chaînes de PP maléisées. À l'issu de la fabrication de ces chaînes par extrusion réactive ou en solution, nous obtenons une dispersion des chaînes de PP-g-AM dans du PP. Ces dispersions sont appelées *concentrés* (C-3a ou C-1b). Ces concentrés sont dilués dans du PP afin d'obtenir les formulations de liants. Dans la suite du manuscrit et étant donné que les liants utilisés dans le cadre de cette thèse sont tous fabriqués à base de chaînes PP-g-AM diluées dans le PP, le terme *liant* désignera ces formulations spécifiques de PP (liant-3a ou liant-1b).

Chapitre 3

Caractérisation optique des défauts

Lors de la co-extrusion réactive de liant/EVOH, les polymères sont fondus séparément dans des extrudeuses. La boîte d'extrusion a pour but d'organiser la configuration des couches afin qu'en sortie d'extrusion, l'ordre des couches soit respecté. Dans cette thèse, nous avons travaillé sur des assemblages PP/liant/EVOH/liant/PP. On appelle temps ouvert à la réaction, le temps pendant lequel les polymères sont fondus ($T > T_f$) et en contact. Il est typiquement de l'ordre d'une ou deux minutes au maximum et pour les films fabriqués dans le cadre de cette thèse, il est de 7, 30 ou 33 secondes. Pendant le temps ouvert à la réaction, deux phénomènes se passent. Il y a tout d'abord une interdiffusion des chaînes PP et PP-g-AM qui assure l'adhésion entre le PP pur et le liant. En parallèle, la réaction de l'anhydride maléique et l'EVOH se produit pour créer un copolymère à l'interface EVOH/liant.

Les films obtenus par ce procédé ont parfois une qualité optique diminuée, avec perte de transparence laissant une impression désagréable aux consommateurs. Ce défaut optique généralement absent dans les films PP/liant/PA6/liant/PP¹ peut être plus ou moins présent dans les multicouches PP/liant/EVOH/liant/PP selon le liant utilisé et selon les paramètres de la co-extrusion.

Certains films présentent en plus une rugosité de surface extérieure, mais ceci est loin d'être le cas systématiquement. Plus précisément, certains des films identifiés comme ayant une mauvaise transparence n'ont pas de rugosité perceptible à l'œil nu sur la face externe et il faut alors considérer que le défaut extérieur, lorsqu'il existe, vient se superposer à un défaut interne. Ce sont ces défauts internes que nous avons cherché à analyser de façon quantitative pour pouvoir comparer de manière objective, l'incidence de la nature du liant, et tenter de comprendre l'origine du défaut.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'origine microscopique du défaut de transparence. Pour cela, nous allons décrire les différents aspects des films sans défauts et ceux comportant des défauts par une observation au microscope optique polarisé. L'objectif est d'identifier les différents phénomènes optiques potentiels responsables de la baisse de transparence des films co-extrudés. Cette caractérisation qualitative précède d'une caractérisation quantitative dans laquelle un protocole de quantification des défauts optiques a été établi. Cette quantification du défaut nous permettra de cerner les paramètres responsables de l'abaissement de la transparence, ce que nous décrirons à la fin du chapitre.

3.1 Caractérisation qualitative

Tests de qualité

Un certain nombre de tests simples ont pour but de rationaliser la capacité d'un objet à transmettre une image nette d'un objet net. Le test de clarté (*clarity*) mesure le pourcentage de lumière transmise après traversée d'un faisceau lumineux à travers un échantillon qui peut dévier la direction des rayons incidents et/ou en absorber une partie. Le test de trouble (*haze*) est défini comme le pourcentage de lumière transmise qui est diffusée à un angle supérieur à $2,5^\circ$ du faisceau incident. Il mesure l'aptitude d'un film à dévier la lumière. Ces deux tests ne sont pas indépendants. Finalement, les

1. Les liants utilisés dans les études du système liant/PA6 ne sont pas identiques chimiquement que ceux étudiés pour l'étude de l'interface liant/EVOH.

industriels utilisent aussi le test de brillance (*gloss*) qui caractérise l'état de surface d'un film en mesurant sa capacité à réfléchir la lumière sur plusieurs angles d'incidence.

Le test le plus pertinent dans notre cas est le test de *haze*. Tous ces tests sont applicables sur des films fins. Nous ne les avons pas utilisés car nous avons voulu mettre en œuvre un test pouvant potentiellement être utilisé pour quantifier la qualité d'un film dans les différentes étapes du *process* de co-extrusion de manière *in situ*, travail qui a été repris dans le cadre de l'ANR par le laboratoire du CEMEF sur leur ligne de co-extrusion expérimentale.

3.1.1 Observation au microscope optique

Afin d'identifier les phénomènes responsables du défaut de transparence, des observations au microscope optique polarisé ont été effectuées. L'idée était de mettre en évidence la présence ou non d'objets diffusants ainsi que des irrégularités aux interfaces entre différentes couches de polymères. Pour cela, les films ont été découpés en coupes minces, afin de pouvoir en observer les tranches.

Conditions d'observation

Les coupes ont été effectuées à la plateforme de microscopie électronique à transmission du CNRS IMAGIF (Gif-sur-Yvette) au moyen d'un cryo-ultramicrotome LEICA (température de coupe $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) muni d'un couteau de verre taillé à 45 ° . L'épaisseur des coupes est de $10\text{ }\mu\text{m}$ et chaque coupe récupérée est couverte d'une goutte d'huile à immersion (Merck d'indice optique $n = 1,518$) puis mise entre une lame porte-objet de microscope (RS France) et lamelle. Elles sont ensuite observées en microscopie optique en lumière polarisée avec le microscope Olympus BS51 avec un objectif $\times 20$ ou $\times 50$.

Films sans copolymère à l'interface.

Un certain nombre de films de notre étude envoyés par le CERDATO ont été co-extrudés avec des formulations sans PP-g-AM mais dans les mêmes conditions d'extrusion que les films contenant le liant-1b. L'idée était de comprendre, en l'absence de PP maléisé, le rôle de l'histoire thermique des films sur leur transparence. Ces films seront notés PP*. À la sortie de l'extrusion, ces films co-extrudés PP/PP*/EVOH/PP*/PP sont de bien meilleure qualité que les films PP/liant/EVOH/liant/PP. Ceci démontre bien que ce sont les liants qui sont responsables du défaut de transparence.

Cependant, n'ayant aucun copolymère à l'interface, la délamination se produit très aisément et c'est pourquoi, ils ne peuvent pas être utilisés dans des applications comme l'emballage alimentaire. Cet inconvénient se remarque également lors des cryo-coupes. Il est très difficile d'obtenir un film PP/PP*/EVOH/PP*/PP en un seul bloc (figures 3.1 et 3.2).

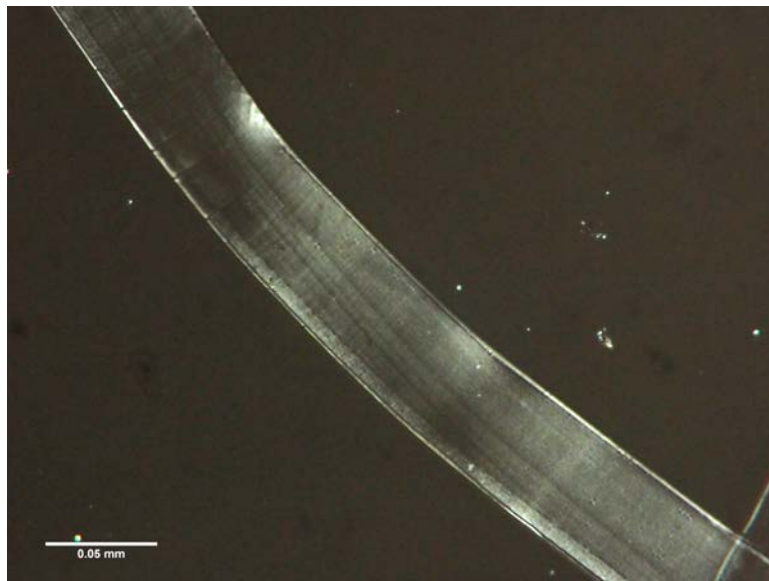


FIGURE 3.1 – Observation en microscopie optique polarisée d'une coupe de film co-extrudé PP/PP*/EVOH/PP*/PP sans sphérolite apparent.

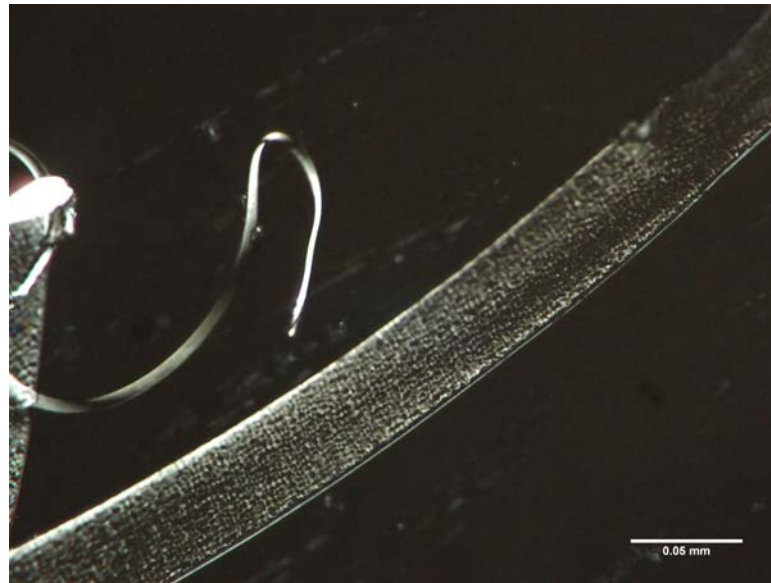


FIGURE 3.2 – Observation en microscopie optique polarisée d’une coupe de film co-extrudé PP/PP*/EVOH/PP*/PP avec sphérolites apparents.

Une tentative d’inclusion dans une résine a été initiée. Les films coupés ont été introduits dans un mélange résine Epoxy (AGAR Scientific), anhydride dodecanyl succinique (AGAR Scientific), anhydride methyl nadic (AGAR Scientific) et de benzildiméthylamide (AGAR Scientific) réticulé à 60°C. Malheureusement, cette technique d’inclusion de coupe a elle aussi conduit à une délamination systématique. Sur les parties observables de ces coupes, nous distinguons premièrement, la présence ou non de sphérolites et deuxièmement les interfaces PP*/EVOH régulières.

Films avec des copolymères à l’interface

Pour le cas des films avec des copolymères à l’interface, les copolymères permettent l’adhésion et donc une solidarité des différentes couches du film et empêchent ainsi la délamination. Les conditions de coupe et d’observation sont semblables au cas précédent.

Quelques images typiques des coupes sont représentées sur les figures 3.3, 3.4 et 3.5. Nous observons sur les films co-extrudés PP/liant/EVOH/liant/PP :

- la présence de sphérolites (figure 3.3 et figure 3.4) ou non (figure 3.5),
- la variation d’épaisseur interne d’amplitude plus (figure 3.5 et 3.4) ou moins (figure 3.3) grande,
- Tous les films présentent une zone transcristalline entre la couche d’EVOH et la couche de PP.

À noter que les couches de PP et de liant interdiffusant, l’interface entre ces deux couches n’apparaît pas. En microscopie optique, on visualise uniquement trois couches de polymère.

3.1.2 Causes optiques potentielles des défauts

Nous avons donc identifié deux objets potentiellement responsables du défaut optique : les sphérolites et la variation de l’épaisseur de la couche interne. Nous allons maintenant décrire les phénomènes optiques gouvernés par la présence de ces objets ou de ces irrégularités qui provoquent la déviation des rayons des faisceaux lumineux traversant le film.

Diffusion

La différence entre la figure 3.1 et la figure 3.2 est la présence de sphérolites (ou non) dans la couche de PP. La taille typique de cristallites observée dans ces films est de l’ordre de un à dix micromètres, suivant les conditions de cristallisation. Il existe une littérature abondante mettant en évidence le lien entre cristallites et transmission de la lumière.

La quantification de la lumière transmise peut se faire à partir de la mesure de l’intensité lumineuse du faisceau lumineux transmis I_t en fonction de l’intensité du faisceau incident. On peut souvent utiliser

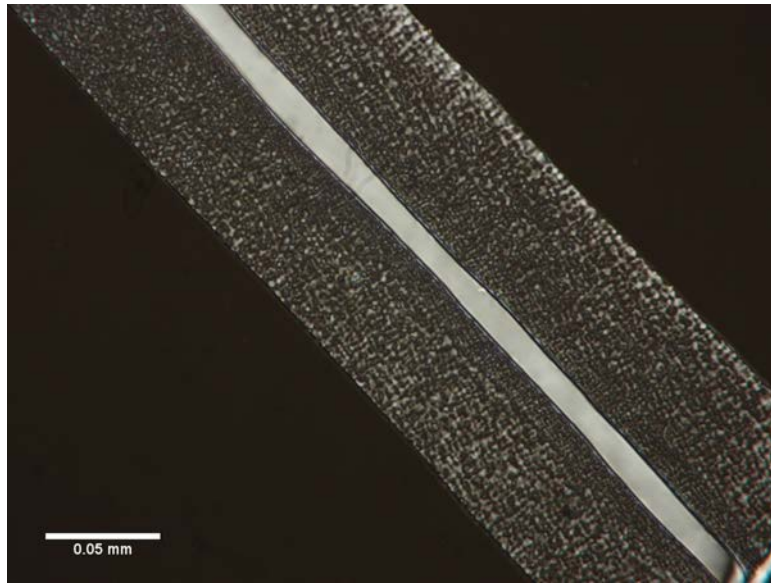


FIGURE 3.3 – Observation en microscopie optique polarisé d'une coupe de film co-extrudé PP/liant/EVOH/liant/PP avec sphérolites apparents et peu d'instabilités interfaciales (c'est-à-dire peu de variation de l'épaisseur interne du film).

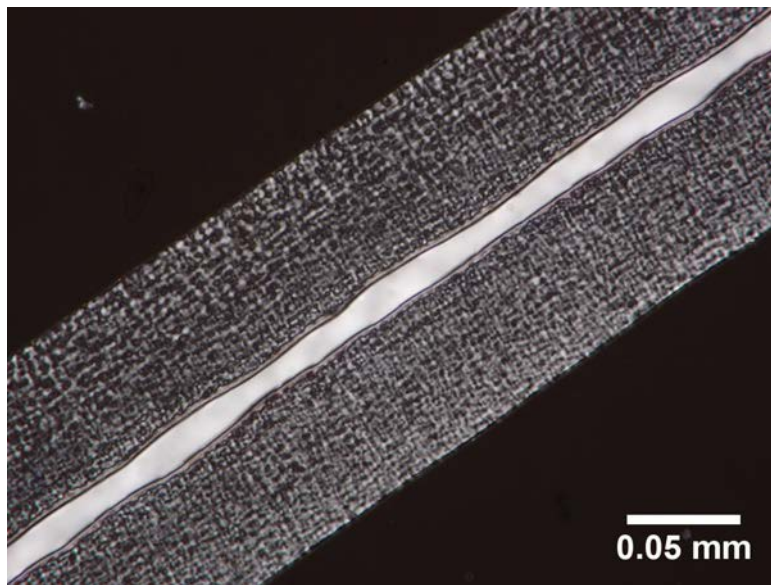


FIGURE 3.4 – Observation en microscopie optique polarisé d'une coupe de film co-extrudé PP/liant/EVOH/liant/PP avec sphérolites apparents et instabilités interfaciales.

une loi de type Beer-Lambert [69] :

$$I_t = I_i \exp(-(\epsilon + \tau)l) \quad (3.1)$$

Avec I_i l'intensité du faisceau incident, l l'épaisseur de l'échantillon, ϵ le coefficient d'absorption et τ la turbidité qui représente la perte de l'intensité du faisceau incident due à la diffusion (au sens de la lumière non transmise dans la direction du faisceau incident). Ce dernier paramètre dépend du rapport de Rayleigh $\mathcal{R}(\theta, \mu)$ pour les angles de diffusion θ et μ selon la relation suivante :

$$\tau = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\mu=0}^{2\pi} \mathcal{R}(\theta, \mu) \sin d\mu d\theta \quad (3.2)$$

Toutefois, en vraie situation, l'œil détecte non seulement la lumière transmise mais aussi la lumière diffusée à de faibles angles. D'où pour une symétrie cylindrique, la turbidité effective, souvent approximée

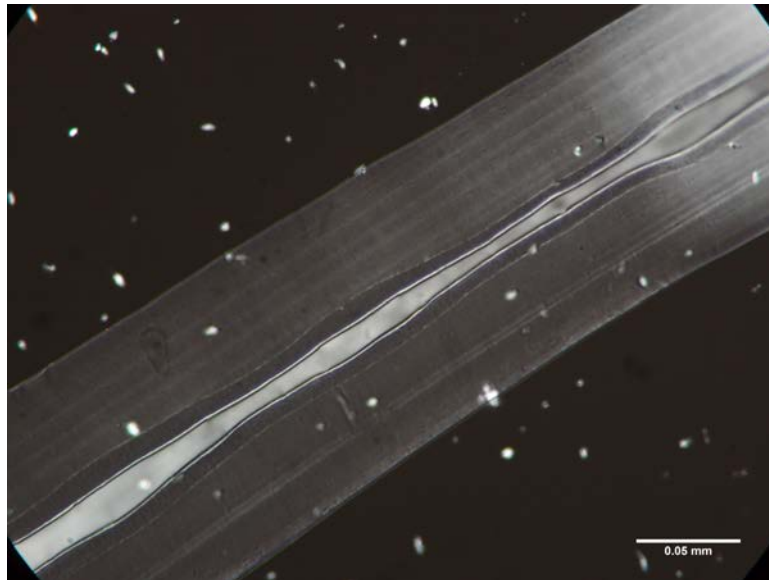


FIGURE 3.5 – Observation en microscopie optique polarisé d’une coupe de film co-extrudé PP/liant/EVOH/liant/PP sans sphérolite apparent et instabilités interfaciales.

par :

$$\tau_{\text{eff}} = 2\pi \int_{\theta_m}^{\pi} \mathcal{R}(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.3)$$

Avec θ_m l’angle de déviation maximum du faisceau incident. L’objectif d’un modèle est alors de calculer ces fonctions.

Néanmoins, ce qu’il faut retenir est que la diffusion de la lumière est maximale quand la taille des objets responsables est de l’ordre de la longueur d’onde du visible ce qui est le cas avec les sphérolites dans les films dont les coupes ont été présentées sur les figures 3.3, 3.4 et 3.5.

L’analyse complexe de l’interaction d’une lumière non polarisée à travers un milieu complexe est hors du cadre de cette étude *a priori*. Nous reportons néanmoins quelques résultats de la littérature confirmant le rôle spécifique des sphérolites, de façon plus ou moins complexe. Des films cristallins ont été étudiés de manière systématique par R. E. Prud’Homme *et al.* [70] et il a été montré que les films contenant des polymères cristallins diffractent la lumière à cause de l’hétérogénéité optique comparable à la longueur d’onde de la lumière. Cette hétérogénéité optique est en fait provoquée par des discontinuités en densité et en indice de réfraction. Les sources de fluctuation viennent de la différence de densité entre la phase cristalline et la phase amorphe. R. Pritchard [71] montre qu’en supposant l’absorption d’un film nulle, la turbidité ne vient pas directement de la présence de la cristallinité d’un film mais de l’inhomogénéité causée par les zones cristallines. Ainsi, dans certains cas, la turbidité est observée à cause de la présence d’interfaces entre les régions cristallines et amorphes. Cette inhomogénéité dépend du taux de cristallinité du matériau, de la taille et de la structure des sphérolites.

Taniguchi *et al.* [72] ont construit une méthode pour prévoir la turbidité d’un film de polyéthylène contenant des sphérolites de tailles comparables à la longueur d’onde du visible en tenant compte de la différence d’indice de réfraction de polyéthylène cristallin en fonction des axes cristallographiques. Leurs résultats sont comparables aux mesures expérimentales de *haze*.

L’ensemble de ces résultats montre l’importance cruciale des sphérolites dans la qualité de transparence des films.

Effet de lentille

Un second phénomène lié aux défauts des films relève de la réfraction. Considérons tout d’abord, un film à interfaces régulières (et sans sphérolites apparent à l’échelle d’observation) comme dans la figure 3.1. Dans un milieu uniforme, les rayons du faisceau lumineux perpendiculaires au front d’onde

sont parallèles, c'est pourquoi les rayons peuvent être dessinés de la manière décrite par la loi de Snell (équation 3.4) :

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (3.4)$$

Avec n_i l'indice de réfraction du milieu incident, n_t l'indice de réfraction du milieu transmis, θ_i l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface et θ_t l'angle entre le faisceau transmis et la normale à la surface.

La figure 3.6 est un schéma des rayons lumineux traversant un film PP/PP*/EVOH/PP*/PP s'il n'avait pas été délaminé. On rappelle que l'indice de réfraction du PP est de 1,49 et celui de l'EVOH est de 1,52 en bonne approximation pour les longueurs d'onde du visible. Les rayons parallèles entrant dans le film en ressortent parallèles. Nous aurons donc une image nette d'un objet net placé devant le film.

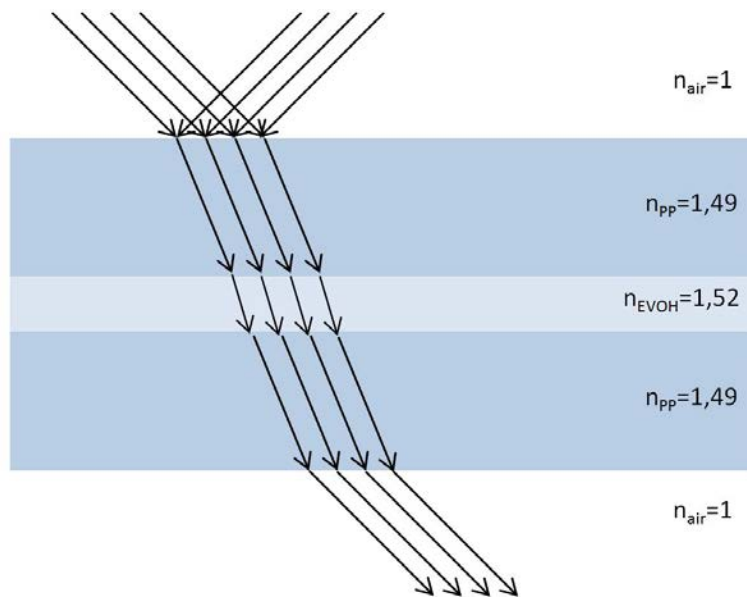


FIGURE 3.6 – Schéma des rayons du faisceau lumineux traversant un film co-extrudé PP/PP*/EVOH/PP*/PP sans sphérolite.

La différence flagrante entre les systèmes sans copolymères et ceux contenant des copolymères à l'interface est l'irrégularité d'épaisseur du film central d'EVOH présente dans le deuxième cas. Certains films présentent des défauts d'homogénéité d'épaisseur d'amplitude faible, parfois à peine décelables à l'échelle micrométrique alors que d'autres montrent des variations d'épaisseur grandes (de l'ordre de plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de micromètres) éventuellement comparables à l'épaisseur moyenne de la couche d'EVOH. Il est alors facile d'imaginer que la couche d'EVOH joue le rôle d'une succession de lentilles disposées les unes à côté des autres. Certains rayons parallèles venant de l'infini et traversant une lentille se trouvent déviés par chacune de ces lentilles locales. Si l'image arrivant sur la rétine des points d'un objet n'est pas un point, l'image se trouve floutée (figure 3.7).

3.2 Caractérisation quantitative

3.2.1 Mise en œuvre d'un test objectif

Notre objectif était de relier les caractéristiques des coupes observées par microscope à une mesure de la qualité optique des films. Nous avons envisagé deux voies. La première voie consiste à envoyer un faisceau laser à travers le film co-extrudé pour observer la manière avec laquelle la qualité de ce faisceau est détériorée (test qui ressemble beaucoup au test de *haze*) et la deuxième est du type test de mire utilisé par les opticiens pour étudier l'accuité visuelle.

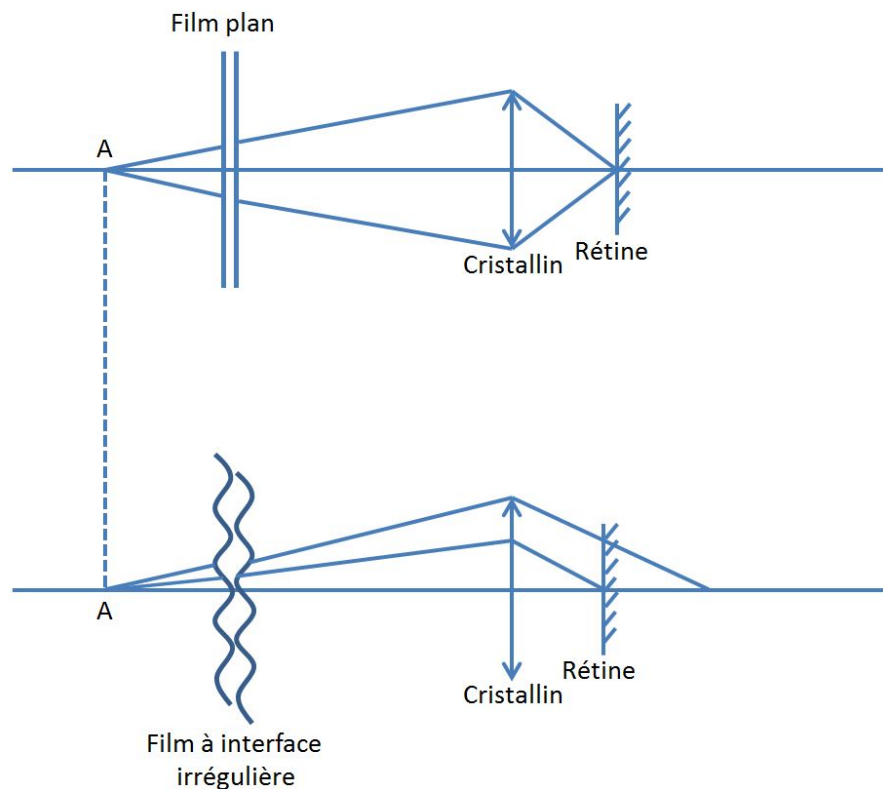


FIGURE 3.7 – Schéma des rayons lumineux provenant d'un point A, traversant un film plan (en haut) ou un film à interface irrégulière (en bas) et allant vers l'œil (cristallin + rétine). L'image est nette dans le premier cas et floue dans le deuxième.

Diffraction d'un laser

L'envoi d'un faisceau laser sur les films a conduit, assez systématiquement à l'apparition claire du phénomène de diffraction.

Notions de diffraction de la lumière. La diffraction d'une onde lumineuse est un phénomène observé quand une onde rencontre un obstacle ou une discontinuité. Cela conduit à transformer un faisceau lumineux en un cône de lumière plus ou moins complexe à cause du phénomène d'interférences. Pour être plus précis, d'après le principe de Huygens-Fresnel : *tout point d'un front d'onde se comporte comme source secondaire d'ondelettes telles qu'à un instant plus tard, le front d'onde soit l'enveloppe de ces ondelettes*. Ces ondelettes secondaires sont cohérentes entre elles. Ainsi, en présence d'un obstacle, pour un point quelconque situé au-delà de l'obstacle, l'amplitude de l'onde est la superposition de toutes ces ondelettes (en tenant compte de leur amplitude et de leur phase relative). Ces ondelettes peuvent interférer entre elles de façon constructive si elles sont en phase ou de façon destructive si elles sont en opposition de phase. L'éclairement observé sur un écran est la résultante de toutes ces interférences.

Pour fixer les idées, la figure d'Airy (figure 3.8), correspondant à la figure de diffraction après traversée d'une ouverture circulaire de taille D dans un écran opaque, conduit à un éclairement qui dépend de la direction angulaire θ par la relation :

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{2J_1(\pi x)}{\pi x} \right)^2 \quad (3.5)$$

avec $x = D \sin \theta / \lambda$ et $J_1(x)$ la fonction de Bessel du premier ordre. On observe en particulier que la largeur angulaire de la tâche de diffraction, définie par le premier angle pour lequel l'intensité diffractée est nulle, est reliée à la taille de l'objet diffractant par la relation :

$$\sin \theta_m = \frac{1,22\lambda}{\pi D} \quad (3.6)$$

Ainsi, plus les objets diffractants sont petits, plus le cône de diffraction est large. *A priori*, une multitude d'objets comme les sphérolites des films étudiés conduit à une figure de diffraction plus complexe mais qu'il serait possible d'analyser comme fait dans la littérature citée précédemment. La diffraction pouvant fournir des informations sur la taille des instabilités responsables des défauts, nous avons voulu réaliser une expérience de diffraction du laser pour classer les films en fonction de l'importance optique de ces défauts.

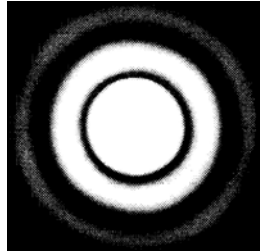


FIGURE 3.8 – Anneaux de Airy [73].

Expérience de diffraction du laser. L'expérience de diffraction du laser schématisée dans la figure 3.9 consiste simplement à envoyer un faisceau laser sur un film. La taille du halo lumineux produit par un faisceau laser de longueur d'onde de 632,8 nm est repérée, après la traversée du film, pour les trois distances laser/film (notée x dans la figure 3.9) et film/écran (noté y dans la figure 3.9) ($x = 365$ mm, 400 mm et 485 mm et $y = 265$ mm, 200 mm et 115 mm pour la distance entre film/écran).

Motifs de diffraction et interprétation. Un exemple de motif obtenu est donné dans la figure 3.9. Il s'agit d'un halo lumineux complexe et difficile à analyser. Nous nous sommes rendus compte que ce test, trop sensible d'une certaine façon à toutes les imperfections du film, mélangeait les imperfections des surfaces externes et celles des interfaces internes. Nous avons donc renoncé à son utilisation systématique.

Proposition d'un test objectif

L'inconvénient du motif résultant du test de diffraction par le laser est qu'il mélange plusieurs informations optiques rendant l'interprétation difficile. Face à cette difficulté, nous avons utilisé un autre dispositif plus simple pour quantifier les défauts en visant un test qui pourrait être utilisé directement sur l'extrudeuse.

Dispositif. L'expérience consiste à observer une mire de type ophtalmologique (figure 3.10) à travers le film à étudier, en contrôlant la distance film/mire et la distance film/observateur. Ces distances entre l'observateur et le film et entre le film et la mire sont fixées et valent respectivement 500 mm et 100 mm. La dernière ligne capable d'être déchiffrée en partant du haut de la mire, est la note attribuée au film. Cette note reflètera la qualité du film. Plus la taille des lettres correspondantes à la note est petite, plus la note est élevée et plus la qualité du film est grande. La figure 3.11 montre un exemple de résultats sur l'expérience de note de film pour un film co-extrudé PP/PP*/EVOH/PP*/PP sans liant et pour un film co-extrudé contenant un liant PP/liant/EVOH/liant/PP. Les notes possibles vont de 1 à 11, 1 étant la plus mauvaise note et 11 la meilleure.

3.2.2 Résultats

La méthode de classement par la note au test de la mire ophtalmologique permet de décider quels films sont meilleurs optiquement par rapport à d'autres, autrement dit, elle permet d'affirmer avec certitude qu'un certain nombre de films sont de meilleure qualité que d'autres.

Les résultats obtenus en appliquant ce test aux différents films de notre étude sont résumés dans le tableau 3.1. Ils permettent de ranger les films étudiés en quatre groupes :

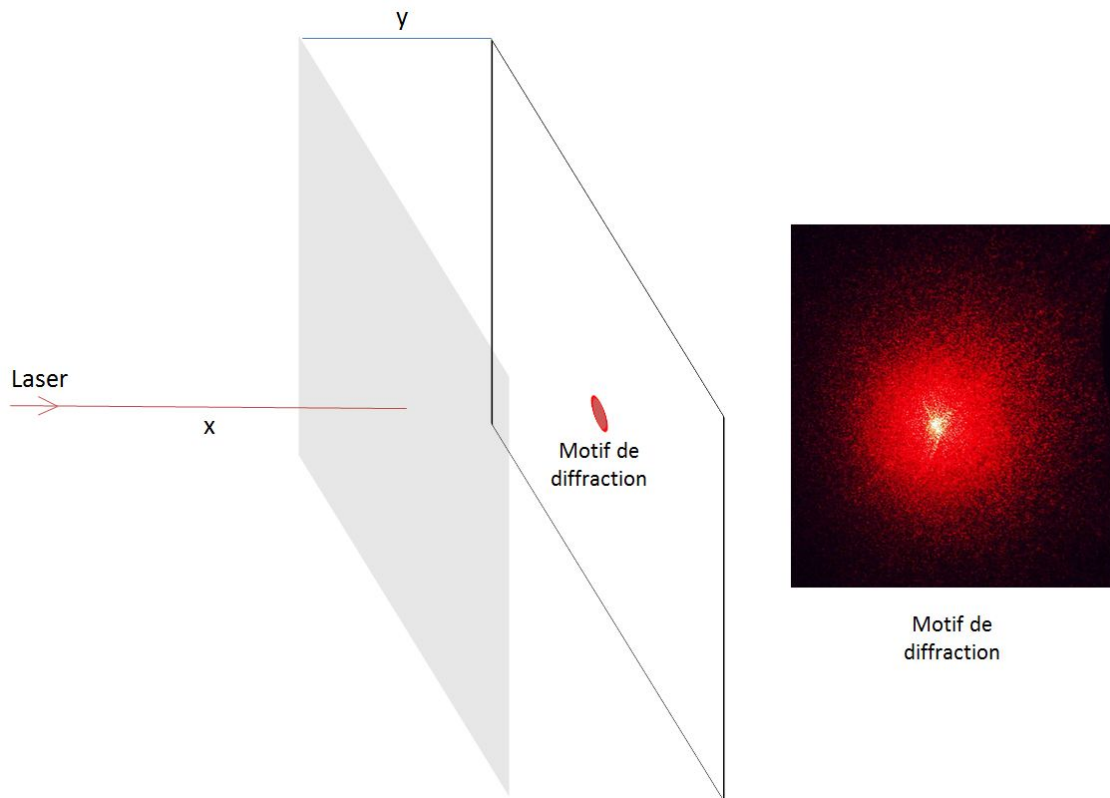


FIGURE 3.9 – Schéma du dispositif expérimental de la diffraction du laser par les films à étudier à gauche, et motif de Speckle lors de l'analyse de diffraction des films étudiés à droite (image tirée du site Shpyrko Research Group).

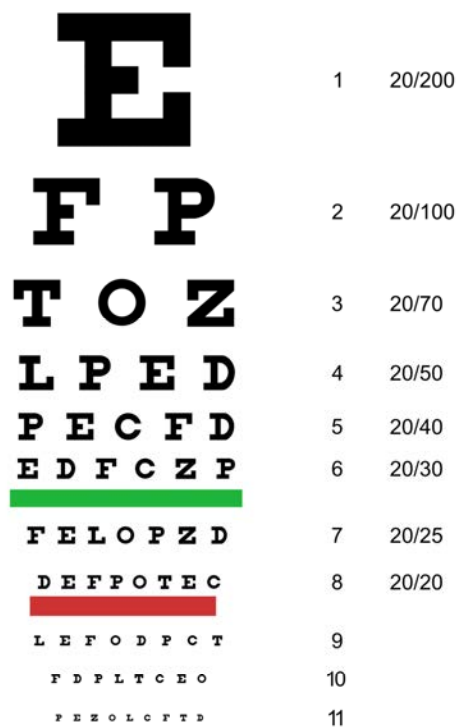


FIGURE 3.10 – Mire de type ophtalmologique servant à classer les films en fonction de l'importance du défaut de granité.

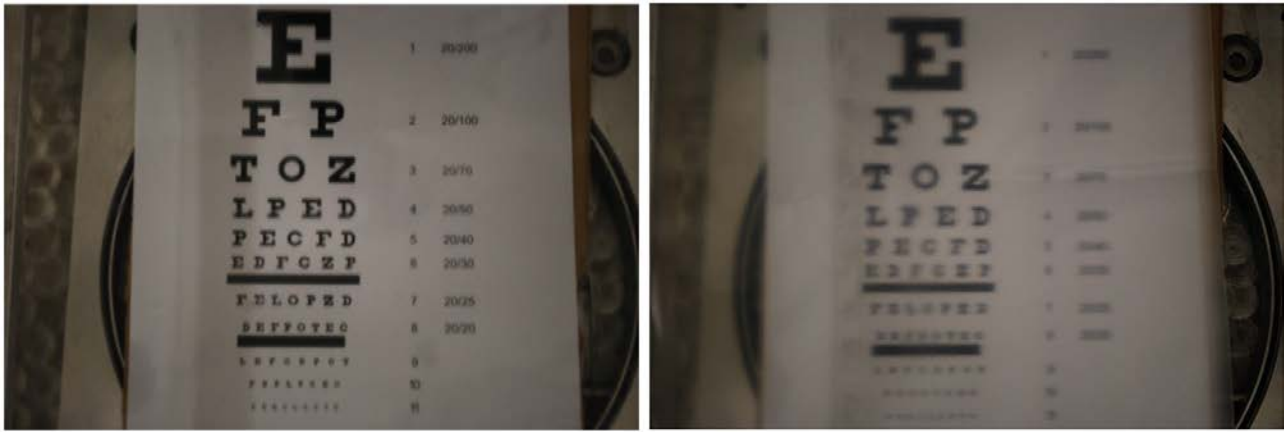


FIGURE 3.11 – Exemples d’observation de la mire à travers un film co-extrudé PP/PP*/EVOH/PP*/PP (à gauche) et PP/liant/EVOH/liant/PP (à droite).

- Les très bons films dont les notes sont 11 ou 8, que nous les appellerons groupe 1. Seuls les films co-extrudés PP/PP*/EVOH/PP*/PP (référéncés 150 et 166) sont dans ce groupe.
- Les bons films dont la note est de 5 et dont les références sont 8 et 9. Nous les appellerons groupe 2.
- Les mauvais films dont les notes sont 3 ou 4 et dont les références sont 1, 2, 4, 5, 7I, nous les appellerons groupe 3.
- Les très mauvais films dont la note est de 1 et dont les références sont 3, 6 et 7E. Nous les appellerons groupe 4.

Enfin, pour le film référencé 7, il apparaissait clairement à l’observation à l’œil que le défaut de granité était différent dans la partie centrale du film et sur les bords. Nous avons donc décidé d’analyser de manière indépendante le centre du film, noté 7I, comme intérieur, et aux bords noté 7E comme extérieur.

D’après les résultats du tableau 3.1, le groupe 4 (très mauvais films) est composé exclusivement de films co-extrudés dont le liant est le liant-1b. La qualité optique des films semble donc être étroitement liée au liant ².

3.2.3 Discussion

Lien entre note et présence de sphérolites

Il convient maintenant de mettre en relation la note attribuée et le ou les phénomènes optiques dominants qui influencent la qualité du film. Pour cela, la présence ou non de petits objets diffusants comme les sphérolites a été également référencée dans le tableau 3.1. Par soucis de clarté, les résultats de ce tableau ont été rangés par groupe. Les résultats montrent qu’il existe de très bons et bons films contenant des sphérolites (166, 9 et 8) alors qu’un autre n’en contient pas (150). De très mauvais films présentent aussi des sphérolites (7E) pendant que d’autres n’en présentent pas (3 et 6). Même si théoriquement, il a été prouvé dans la littérature que les hétérogénéités causées par la présence de sphérolites diffusaient la lumière, nous concluons que ce phénomène n’est pas significatif quant aux défauts étudiés dans cette thèse.

Lien entre note et variation de l’épaisseur interne

Ayant écarté la présence de sphérolites comme cause principale des défauts de transparence de type granité, nous avons cherché à quantifier le rôle des fluctuations d’épaisseur de la couche interne. Pour ce faire, pour chaque film co-extrudé en notre possession et fourni par le CERDATO (neuf films), douze coupes prélevées dans différentes régions de la bobine ont été effectuées et analysées.

². Cependant, nous ne pouvons affirmer que cette baisse de transparence soit causée uniquement par la structure (la chimie) des chaînes de PP malisé car d’autres campagnes d’extrusion utilisant les mêmes matières premières n’ont pas donné la même tendance (résultats de notre collaborateur A. Bondon : INSA Lyon)

Liant	Références	Notes	Sphérolites	
Aucun	150	10	NON	Groupe 1
Aucun	166	8	OUI	
Liant-3a	8	5	OUI	Groupe 2
Liant-o	9	5	OUI	
Liant-o	1	3	NON	Groupe 3
Liant-3a	2	3	NON	
Liant-o	4	3	NON	
Liant-3a	5	4	NON	
Liant-1b	7I	4	NON	
Liant-1b	3	1	NON	Groupe 4
Liant-1b	6	1	NON	
Liant-1b	7E	1	OUI	

TABLE 3.1 – Résultats des notes attribuées aux films co-extrudés et recensement de la présence de sphérolites ou non.

Nous avons différencié les orientations : soit transversale (T) par rapport à la direction d'extrusion, soit longitudinale (L) ou soit aléatoire (A) (figure 3.12).

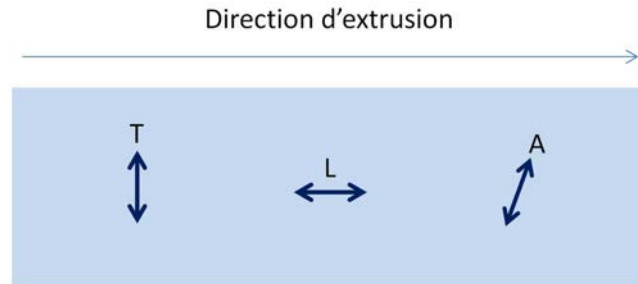


FIGURE 3.12 – Différentes directions de coupe par rapport à la direction d'extrusion.

Les instabilités d'épaisseur du film d'EVOH typiques sont représentées dans les figures 3.3 3.4 et 3.5. Une manière de quantifier ce défaut d'interface est de relever les épaisseurs maximales et minimales comme le montre la figure 3.13. Nous définissons alors $\frac{\Delta E}{E}$ de la manière suivante :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\bar{E}_{\max} - \bar{E}_{\min}}{\bar{E}} \quad (3.7)$$

Avec \bar{E} la moyenne des épaisseurs, \bar{E}_{\max} la moyenne des épaisseurs maximales et \bar{E}_{\min} la moyenne des épaisseurs minimales.

Un autre paramètre permettant de quantifier les défauts d'interface est la longueur d'onde des ondulations (voir figure 3.13).

Le tableau 3.2 résume les résultats cette étude systématique de quantification des défauts de granité des films co-extrudés PP/liant/EVOH/liant/PP. Les valeurs $\frac{\Delta E}{E}$ relevées sont des valeurs moyennées de $\frac{\Delta E}{E}$ sur les quatre échantillons prélevés par orientation. Nous estimons l'incertitude relative de mesure sur $\frac{\Delta E}{E}$ ainsi que sur λ inférieure 4%. Les quantités $\frac{\Delta E}{E}$ varient de 0,0 à 1,2 à partir des épaisseurs allant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres alors que les longueurs d'onde des instabilités oscillent entre une quarantaine de micromètres et une centaine de micromètres lorsqu'elles sont mesurables. La référence « très grande » désigne une longueur d'onde supérieure à la taille de la photographie et celle de « indéterminable » correspond soit à une longueur d'onde non discernable du fait de la faible variation d'épaisseur interne, soit à un nombre de longueurs d'onde discernées trop faible pour en faire une moyenne.

D'après les résultats présentés dans le tableau 3.2, les espacements des oscillations d'épaisseur paraissent très peu répétitifs et de surcroît, certaines sont comparables à la longueur des coupes réalisées. Il semble donc que la dispersion des résultats sur la longueur d'onde est telle qu'il est impossible d'affirmer quoique ce soit de manière univoque quant au lien entre la longueur d'onde des

Liants	Ref	Notes	$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)$	$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)$	$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)$	λ (μm)	λ (μm)	λ (μm)
			A	L	T	A	L	T
Liant-o	1	3	0,3	0,5	0,4	76,9	86,6	98,2
Liant-3a	2	3	0,4	0,4	0,3	110,5	61,7	98,2
Liant-1b	3	1	1,2	1,4	1,0	Très grande	Très grande	Très grande
Liant-o	4	3	0,0	0,3	0,1	Indéterminable	Indéterminable	76,0
Liant-3a	5	3	0,3	0,2	0,2	77,6	41,8	85,1
Liant-1b	6	1	0,8	0,7	0,6	Très grande	Très grande	111,7
Liant-1b	7I	4	0,3	0,3	0,1	107,3	Indéterminable	Indéterminable
Liant-1b	7E	1	1,2	1,1	0,8	Très grande	Très grande	Très grande
Liant-3a	8	5	0,1	0,3	0,2	54,0	40,9	Indéterminable
Liant-o	9	5	0,2	0,3	0,0	Indéterminable	84,2	Indéterminable

TABLE 3.2 – Résumé de la note et des valeurs sur l'étude quantitative des instabilités interfaciales sur les films co-extrudés PP/liant/EVOH/liant/PP.

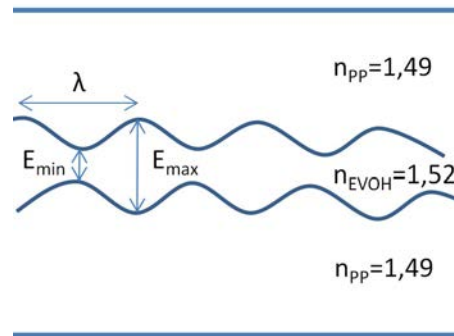


FIGURE 3.13 – Schéma de l'instabilité interfaciale et définition des épaisseurs minimales E_{\min} , maximales E_{\max} et de la longueur d'onde λ .

instabilités interfaciales et la note attribuée. Une solution pouvait être envisagée en augmentant le nombre de coupes analysées pour essayer de poser une conclusion sur l'évolution de ce paramètre avec la nature des liants. Nous n'avons pas eu le temps de poursuivre cette piste.

En revanche, les valeurs de la variation de l'épaisseur interne $\frac{\Delta E}{E}$ donnent des résultats significatifs. Pour plus de clarté, la figure 3.14 représente l'histogramme des variations d'épaisseur interne $\frac{\Delta E}{E}$ pour toutes les orientations en fonction de la note attribuée lors du test de la mire. Ce graphe démontre clairement une corrélation entre la variation de l'épaisseur interne et la note de la mire ophtalmologique. La variation de l'épaisseur interne augmente avec la baisse de la note, c'est-à-dire que plus la qualité optique du film est mauvaise, plus l'amplitude des variations de l'épaisseur interne est grande.

Anisotropie de variation de l'épaisseur interne

Un autre résultat peut être déduit du tableau 3.2. Pour une représentation plus explicite, un diagramme reportant les valeurs de la variation de l'épaisseur interne en orientation longitudinale et transversale en fonction du film co-extrudé est donné dans la figure 3.15. Il est évident que les variations de l'épaisseur interne sont influencées par l'orientation de la coupe. Ces variations sont exacerbées lorsque l'observation se fait parallèlement à la direction d'extrusion, ce qui montre le caractère anisotrope de la variation de l'épaisseur interne.

3.3 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons commencé notre travail de thèse sans savoir quelle était la cause de la perte de transparence associée aux défauts de granité observés. Plusieurs pistes étaient envisageables. La première piste était que les copolymères aux interfaces ayant un effet fort sur la cristallinité des films co-extrudés pouvaient, par ce biais, être responsable de morphologies cristallines produisant un caractère plus ou moins diffusant de ces films. Comme nous l'avons suggéré, le type de

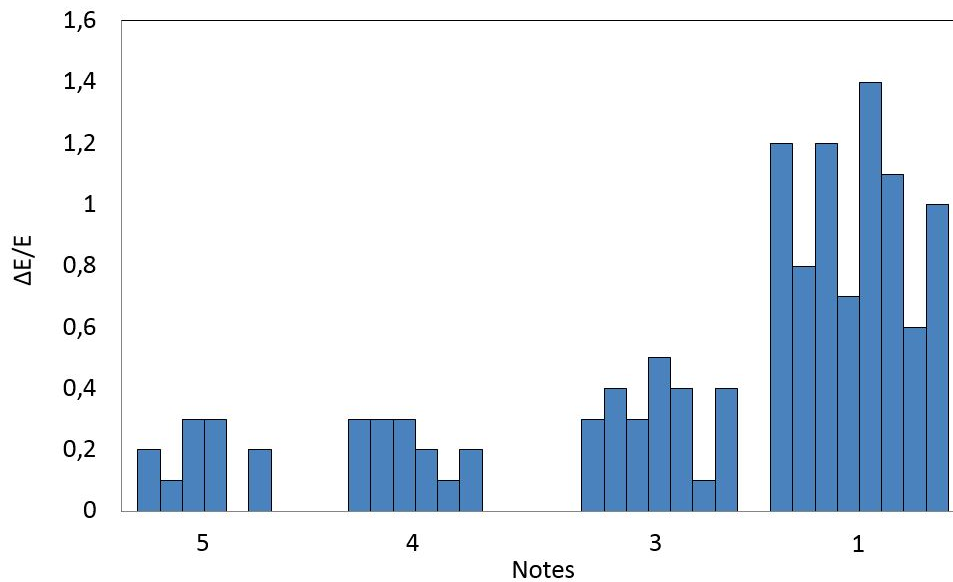


FIGURE 3.14 – Variation relative de l'épaisseur de la couche interne d'EVOH en fonction de la qualité optique des films, telle que quantifiée par la note au test de la mire

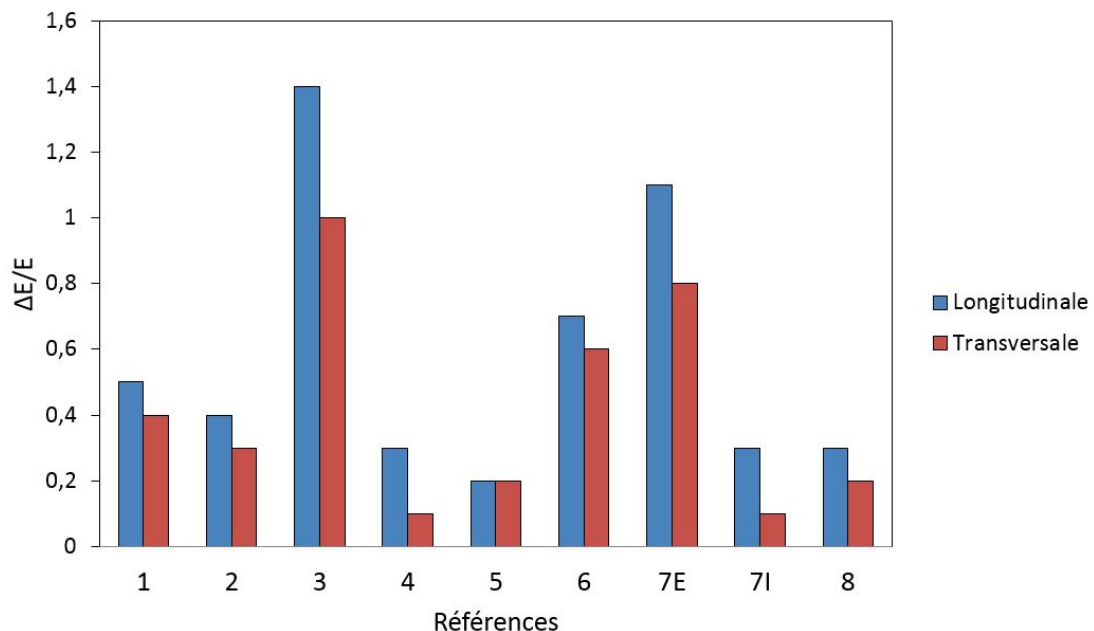


FIGURE 3.15 – Influence de l'orientation de la coupe sur la variation de l'épaisseur interne : en bleu la variation d'épaisseur interne dans la direction **longitudinale** à l'extrusion et en rouge, dans la direction **transversale** à l'extrusion.

modèles à prendre en compte aurait alors été des équations de type diffusion/ diffraction de la lumière se propageant dans un milieu complexe. Nous avons éliminé cette hypothèse grâce à deux expériences :

- Premièrement, avec des films réalisés sans copolymères mais présentant un taux de cristallinité élevé, la note de transparence reste bonne.
- Deuxièmement, il n'y a pas de corrélation entre la note de transparence et la présence de cristallites pour les films avec des copolymères.

Ces résultats se sont appuyés sur la mise au point d'un test rapide de la transparence des films qui nous a permis, au contraire, d'identifier que le paramètre pertinent pour comprendre le défaut de transparence était la fluctuation d'épaisseur interne des films co-extrudés. Ces fluctuations d'épaisseur résultent d'une instabilité apparaissant au cours de l'extrusion ou lors de l'étirage des films. L'origine exacte de cette instabilité n'est évidemment pas identifiée par cette étude optique. On peut cependant dire que la perte de transparence associée au défaut de granité est essentiellement un problème d'op-

tique géométrique lié à la réfraction des faisceaux lumineux dans le film. Il serait alors, à ce stade, intéressant d'utiliser un modèle optique de film pour prédire l'amplitude du défaut d'épaisseur à partir de la qualité de l'image. Des discussions ont commencé avec l'Institut d'Optique d'Orsay et notamment avec P. Chavel et T. Lépine. L'objectif était une modélisation sous le logiciel Zemax. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps dans le cadre de cette thèse, de finaliser cette collaboration.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons vu que la présence de copolymères aux interfaces pouvait conduire à une déstabilisation de l'interface. Nous allons donc, dans les deux chapitres suivants, décrire les expériences que nous avons développées pour tenter de préciser comment la présence de copolymères pouvait affecter la tension de surface des films extrudés, puis pour quantifier la densité de copolymères formés aux interfaces sur les différents films de l'étude.

Chapitre 4

Tension interfaciale

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit un protocole pour comparer la qualité optique des films de manière objective. Il nous a permis d'identifier que des variations d'épaisseur de la couche interne des films étaient responsables de la perte de transparence associée au défaut de granité. L'interface est, *a priori*, stabilisée par la tension interfaciale. En effet, une fluctuation d'épaisseur de la couche interne du film est équivalente à une augmentation de l'aire de l'interface. La question se pose alors de savoir si la déstabilisation observée des interfaces de la couche interne n'est pas causée par un fort abaissement de la tension interfaciale, liée à la formation du copolymère qui est un agent d'interface. Plus précisément, plus la tension interfaciale sera faible, moins le rappel vers une interface plane sera important. Puisque tous les liants ne conduisent pas à la même déstabilisation, nous avons cherché à comparer les tensions interfaciales entre des différents matériaux PP/EVOH, liant-3a/EVOH et liant-1b/EVOH, à différentes températures.

Mesurer la tension interfaciale entre deux polymères, n'est pas une mesure facile. On peut utiliser des méthodes « à l'équilibre » ou des mesures dynamiques. Les mesures « à l'équilibre » sont fondées sur la détermination de la forme d'une goutte de l'un des liquides dans l'autre, cette goutte étant déformée sous l'action d'une force extérieure. Les méthodes classiques sont la goutte pendante, la *spinning drop* et la goutte posée. Dans le cas des polymères, la difficulté vient des fortes viscosités qui font que l'équilibre peut n'être atteint qu'après un temps très long laissant le risque au système de se dégrader (haute température). L'autre inconvénient est la nécessité de connaître avec précision la densité des polymères alors que la différence de densité entre les polymères est souvent très faible ce qui donne des mesures très imprécises. Les méthodes dynamiques sont fondées sur l'étude du changement de la forme d'une goutte avec le temps comme la méthode du filament rompu *breaking thread*, la méthode de la fibre incluse *imbedded fiber*¹ ou la méthode de la relaxation d'une goutte déformée.

Pour mieux comprendre ces difficultés, nous allons, dans un premier temps, présenter rapidement quelques techniques expérimentales de détermination de la tension interfaciale polymère-polymère [74, 75, 76] en nous focalisant sur deux techniques à l'équilibre : *les techniques d'analyse de forme*, à savoir la goutte pendante et la goutte posée (en utilisant alors le triangle de Neumann), et *une technique dynamique*, à savoir *imbedded fiber retraction* car elle repose sur un principe analogue à la technique de rétractation de la goutte déformée qui a été finalement choisie dans cette thèse.

4.1 État de l'art

4.1.1 Goutte pendante

La méthode de la goutte pendante consiste à immerger une goutte de polymère fondu dans une matrice d'un autre polymère, lui aussi à l'état fondu. La forme de la goutte est due à la compétition entre la tension interfaciale qui tend à rendre les gouttes rondes et la pesanteur qui déforme les gouttes. La tension interfaciale est déterminée par l'analyse de profil de la goutte, à l'équilibre, qui doit être observée en macrophotographie. Il est donc nécessaire d'avoir une différence d'indice de réfraction entre les deux polymères pour obtenir un bon contraste du profil.

1. Nous nommerons ces méthodes par l'appellation anglaise.

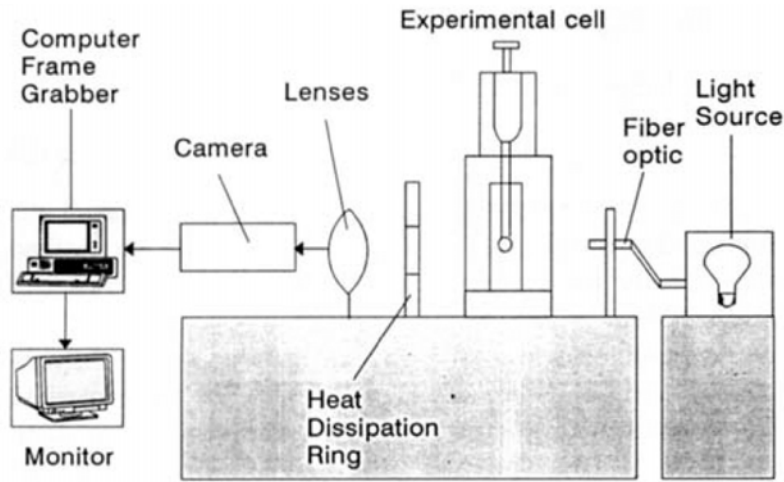


FIGURE 4.1 – Montage de la goutte pendante utilisé par N. R. Demarquette et M. R. Kamal [77].

La figure 4.1 schématise le montage expérimental de la goutte pendante utilisé par N. R. Demarquette et M. R. Kamal [77]. Une seringue chauffée contenant le polymère le plus dense est plongée dans une cellule en quartz à température contrôlée remplie de l'autre polymère. Le polymère dans la seringue est poussé dans l'autre polymère et un système de capture d'images placé derrière la goutte permet d'enregistrer une vidéo du profil de la goutte. Le profil est ensuite analysé par digitalisation de l'image. Les conditions d'éclairage, et en particulier la divergence du cône de lumière, sont importantes : le système optique est composé d'une lampe à xénon qui envoie de la lumière à travers une fibre optique pour éclairer la goutte suspendue.

La goutte doit être extrudée avec un volume minimum sinon, la goutte reste sphérique. Cependant, dans le cas opposé, si le volume de la goutte est trop important, un phénomène de « necking » apparaît (figure 4.2) et la détermination de la tension interfaciale devient délicate.



FIGURE 4.2 – Schéma du necking dans une expérience de la goutte pendante [78].

La géométrie de la goutte immergée est décrite sur la figure 4.3. L'équilibre mécanique entre les deux fondus est donné par l'équation de Laplace :

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\Delta P}{\gamma} \quad (4.1)$$

Avec R_1 le rayon de courbure de la goutte sur le plan de la feuille, R_2 le rayon de courbure de la goutte sur le plan perpendiculaire à la feuille, ΔP la différence de pression entre la matrice et la goutte de polymère, et γ la tension interfaciale. Le rayon R_2 est défini de la manière suivante :

$$R_2 = \frac{x}{\sin \Phi} \quad (4.2)$$

Avec Φ l'angle entre le rayon de courbure R et l'axe z . La différence de pression à travers l'interface peut être écrite de la manière suivante :

$$\Delta P = \Delta P_0 + gz\Delta\rho \quad (4.3)$$

Avec g l'accélération de la pesanteur, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les deux polymères et ΔP_0 la différence de pression déterminée quand $R_1 = R_2 = a$ où a est le rayon de courbure au sommet de la goutte.

L'équation 4.1 peut alors s'exprimer comme :

$$\frac{R_1}{a} = \frac{a \times \sin(\theta)}{x} = B \times \frac{z}{a} + 2 \quad (4.4)$$

Avec $B = \frac{a^2 g \Delta\rho}{\gamma}$ [79]. On utilise soit une analyse complète du profil, soit la relation empirique établie par Andreas [80] :

$$\gamma = \frac{g D_e^2 \Delta\rho}{H} \quad (4.5)$$

Avec D_e le diamètre équatorial de la goutte et H un facteur de correction dépendant de la forme de la goutte $S = \frac{D_s}{D_e}$.

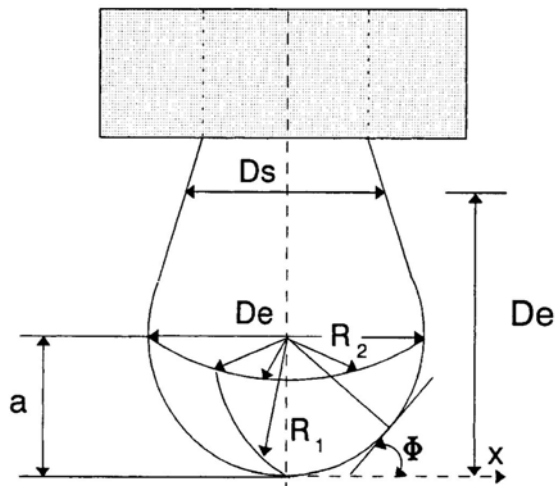


FIGURE 4.3 – Schéma de la géométrie de la goutte immergée dans une matrice de polymère.

Bien que cette méthode soit très utilisée, son grand inconvénient est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la goutte. P. Xing *et al.* [81] ont attendu 17 heures pour obtenir un profil d'équilibre d'une goutte de PA6 dans une matrice de PS à 230 °C. À cette échelle de temps, il nous est impossible de choisir cette méthode à cause de la haute sensibilité en température de nos matériaux.

De plus, Chen et White [82] ont montré que pour atteindre un équilibre, il faut que la différence de densité entre les polymères soit supérieure à 5 %. Nous avons donc renoncé à utiliser cette technique au cours de cette thèse.

4.1.2 Techniques basées sur l'angle de contact

Goutte posée

La méthode de la goutte posée consiste à déposer une goutte de polymère fondu sur un autre polymère et d'en étudier l'angle de contact avec le polymère servant de support. Après équilibre mécanique, l'ensemble est refroidi. Comme cet équilibre peut être atteint après un très long moment (huit heures pour le système PS/PP étudié par N. R. Demarquette *et al.* [74]), l'échantillon est sous atmosphère d'argon. Il est ensuite inclus dans de la résine pour une détermination des angles de contact sous microscope.

Le schéma des angles de contact est fourni sur la figure 4.4. En connaissant la tension superficielle du polymère 1 (γ_1) et du polymère 2 (γ_2), il est possible de remonter à la tension interfaciale entre les deux polymères (γ_3) :

$$\gamma_2 = \gamma_3 \cos \theta_2 + \gamma_1 \cos \theta_1 \quad (4.6)$$

Une variante à cette technique a été proposée et est nommée la technique du triangle de Neumann.

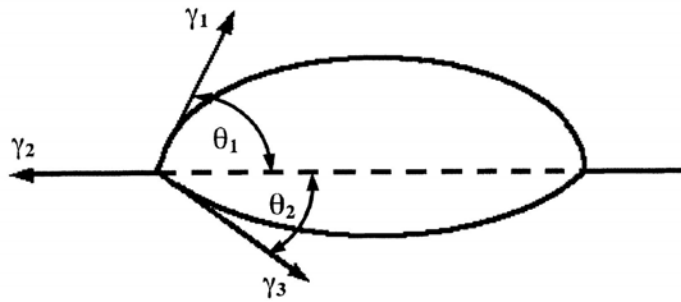


FIGURE 4.4 – Schéma des angles de contact dans la méthode de la goutte posée.

Triangle de Neumann

Cette technique remplace l'air dans la technique précédente par un troisième polymère. Le polymère 1 et le polymère 2 sont utilisés sous forme de plaque de quelques millimètres d'épaisseur. Le troisième sous forme sphérique est pris en sandwich entre les deux plaques. L'assemblage est stabilisé à la température de l'expérience pendant une trentaine de minutes sous azote [76] puis trempé dans l'eau froide. L'échantillon doit être coupé et poli le long de l'épaisseur et au milieu de la goutte de sorte que l'angle de contact observé représente bien la tension interfaciale et qu'il ne soit pas faussé par l'angle d'observation.

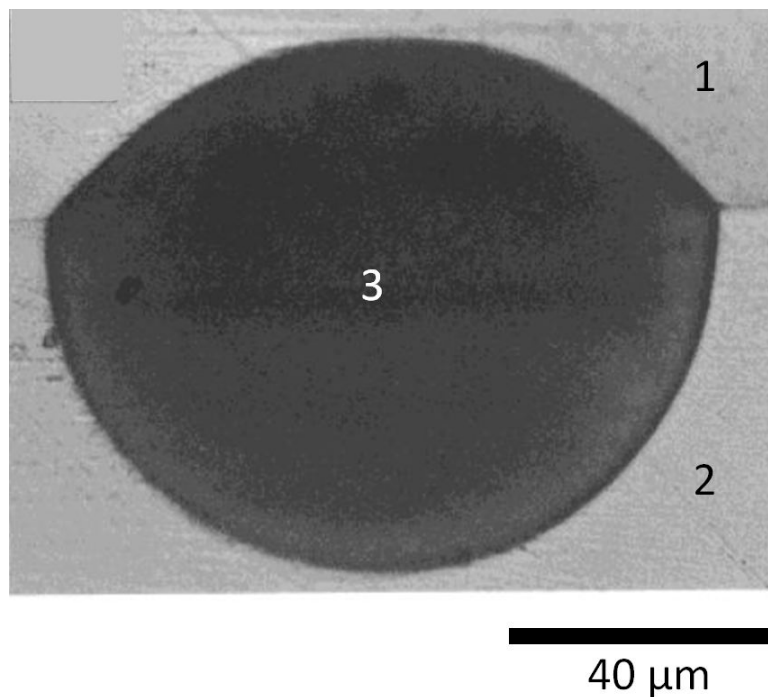


FIGURE 4.5 – Schéma des angles de contact dans la méthode du triangle de Neumann [76]. Le polymère 1 est une dispersion de poly(styrène-co-glycidylmethacrylate) dans du PS (4 % massique), le polymère 2 est le poly(butylène terephthalate) et le polymère 3 est le poly(méthyl métacrylate).

Un exemple de l'observation au microscope de ce système est montré dans la figure 4.5. L'équation 4.6 devient dans ce cas :

$$\gamma_{12} \cos \theta_{12} + \gamma_{23} \cos \theta_{23} = \gamma_{13} \cos \theta_{13} \quad (4.7)$$

Avec γ_{ij} la tension interfaciale entre le polymère i et j et θ_{ij} l'angle entre le polymère i et j .

Les deux méthodes nécessitent d'atteindre des angles de contact d'équilibre, ce qui peut encore être particulièrement long du fait de la forte viscosité des polymères dès que les masses molaires sont un peu élevés.

4.1.3 *Imbedded fiber retraction method*

Cette technique dynamique repose sur la rétractation d'un filament cylindrique de polymère vers la forme sphérique, lorsque le filament est inclu dans un second polymère. À partir de l'évolution de la forme du filament et des viscosités à cisaillement nul des deux polymères, la tension interfaciale peut être déterminée. Les deux descriptions théoriques développées sur cette technique sont celle de Carriere et Cohen [83, 84] et celle de Tjahjadi *et al.* [85]. Nous détaillons ici uniquement celle de Carriere et Cohen car celle de Tjahjadi sera détaillée dans la partie de la méthode choisie.

L'expérience consiste à préparer l'un des polymères sous forme d'un filament cylindrique puis de le mettre entre deux plaques d'un second polymère. Le polymère extérieur est fondu alors que le filament reste solide. Puis, l'échantillon est placé dans un four à la température de mesure et enfin, l'évolution de la forme du filament est observée.

Le filament cylindrique relaxe vers une forme d'haltère pour enfin atteindre sa forme d'équilibre, une forme sphérique. La relaxation est contrôlée par la tension interfaciale et les forces visqueuses qui régissent le système. Le temps de rétractation t_r est estimé avec une loi empirique et est exprimé de la manière suivante :

$$t_r = \lambda \ln \left(\frac{(L_0/R_0)^3 - 1}{6(L_0/R_0) - 5} \right)^3 \quad (4.8)$$

Avec L_0 la longueur initiale du filament, R_0 le rayon initial du filament, et λ appelée échelle de temps intrinsèque, est définie comme $\lambda = 12R_0\eta/\gamma$. γ est la tension interfaciale et η la viscosité *effective* du système définie par l'expression suivante :

$$\eta = \frac{\eta_m + \eta_f}{2} \quad (4.9)$$

Avec η_m la viscosité de la matrice et η_f la viscosité du filament.

L'avantage de cette technique ainsi que les autres techniques dynamiques est de réduire notablement le temps de l'expérience, qui est de l'ordre du temps de relaxation de la goutte. Les principaux inconvénients sont : d'une part que les polymères doivent avoir une différence d'indice de réfraction assez élevée pour avoir un bon contraste afin de visualiser les gouttes et, d'autre part, que le rapport des viscosités doit être entre 10^{-3} et 10^3 pour que le filament ne soit pas « écrasé ».

4.2 Méthode choisie

Nous avons choisi dans cette thèse, une technique dynamique proche de la technique précédente mais *a priori* plus facile à mettre en œuvre. Il s'agit de la méthode de la relaxation d'une goutte déformée (ou rétractation d'une goutte déformée). Avant de présenter les résultats, nous développerons la description théorique de la déformation puis de la relaxation d'une goutte sphérique. Cette présentation sera suivie d'une description de sources d'erreur pouvant nuire à l'exploitation des données, puis nous présenterons les résultats obtenus et les discuterons brièvement.

La description théorique de la méthode de la goutte déformée s'inspire de la thèse de S. Assighaou [86].

4.2.1 Analyse de la relaxation des gouttes déformées

Définition des dimensions

Le système initial est une goutte sphérique d'un polymère à l'équilibre de rayon R_0 immergée dans une matrice d'un second polymère. Lorsque le système est soumis à un cisaillement γ_0 , la goutte s'oriente suivant un angle θ par rapport à l'écoulement et adopte la forme d'un filament qui peut être assimilé à un ellipsoïde. Comme décrit dans la figure 4.6, on nomme L le grand axe, B et W les deux petits axes. La goutte schématisée en gris est la projection de la goutte sur le plan xy et la goutte schématisée en noir est la projection de la goutte sur le plan xz . Ainsi L' est la projection de l'axe L sur le plan xz et W est le petit axe de la goutte projetée sur cet même axe.

La déformation d'une goutte peut être décrite par la déformation de Hencky ϵ_L [88] :

$$\epsilon_L = \ln \lambda_L = \ln \left(\frac{L'}{2R_0} \right) \quad (4.10)$$

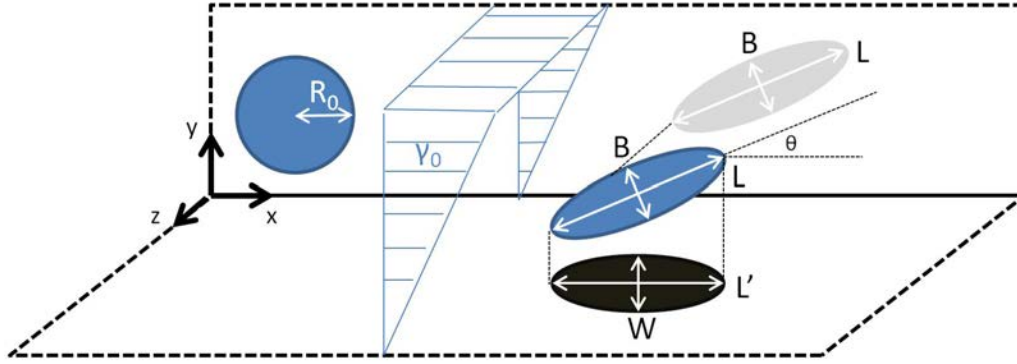


FIGURE 4.6 – Définition des axes principaux d'une goutte déformée sous cisaillement [87].

Avec R_0 le rayon de la goutte à l'équilibre. On définit également le nombre de Reynolds R_e de la manière suivante :

$$R_e = \frac{\rho_g \dot{\gamma} R_0^2}{\eta_m} \quad (4.11)$$

Avec ρ_g la densité de la goutte, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, η_m la viscosité à cisaillement nul de la matrice. Si ce nombre est faible et si l'effet de la pesanteur peut être négligé, la déformation ainsi que la relaxation de la goutte sont contrôlées par deux nombres sans dimensions, à savoir, le rapport de viscosité de la goutte sur celle de la matrice $\frac{\eta_g}{\eta_m}$ et le nombre capillaire Ca qui mesure le rapport de la vitesse caractéristique du phénomène par rapport à la vitesse capillaro-visqueuse du liquide et qui s'exprime de la façon suivante :

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m R_0}{\sigma} \quad (4.12)$$

Avec η_m la viscosité à cisaillement nul de la matrice et σ la tension interfaciale.

Nous voyons donc ainsi que la relaxation d'une goutte déformée peut conduire à une mesure de la tension interfaciales des polymères.

Relaxation de la goutte

La relaxation d'une goutte est régie par les forces interfaciales qui tendent à restaurer la goutte déformée à sa forme d'équilibre et les contraintes visqueuses qui s'opposent à la relaxation.

Si la goutte est soumise à un fort cisaillement, la déformation est très importante, l'axe L s'allonge fortement, l'axe B se contracte alors l'axe W ne varie pas. La goutte adopte la forme d'un filament qui peut être assimilé à un ellipsoïde plat [89] avec des extrémités dont le rayon de courbure est très faible. À l'arrêt du cisaillement, lors de la relaxation, en raison des fortes pressions de Laplace associées aux courbures d'extrémité, l'axe L diminue, l'axe B reprend petit à petit sa longueur initiale et l'axe W se contracte un peu puis reprend sa longueur initiale. Comme les axes B et W sont de longueurs différentes, à ce stade de relaxation, la forme est une forme cylindrique aplatie. Puis la goutte prend la forme d'un ellipsoïde de révolution quand les axes B et W deviennent égaux. Cette première phase partant de la forme d'un ellipsoïde plat pour aller vers une forme de cylindre aplati puis une forme d'ellipsoïde de révolution constitue la première étape de la relaxation de la goutte, durant laquelle la déformation de Hencky ϵ_L décroît linéairement avec le temps :

$$\epsilon_L = \ln(\lambda_L) = \ln(\lambda_{L0}) - \frac{t}{\tau_1} \quad (4.13)$$

Avec λ_{L0} la déformation de Hencky initiale (c'est-à-dire à l'arrêt du cisaillement).

La deuxième phase de la relaxation correspond à l'évolution de la forme ellipsoïde de révolution vers la forme sphérique, sa forme d'équilibre. Dans cette phase, l'axe L diminue et les axes B et W augmentent tout en restant égaux. La déformation de Hencky relaxe de manière exponentielle en fonction du temps, avec un temps caractéristique τ_2 [90, 91] :

$$\ln(\lambda_L) = \ln(\lambda_{L0}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.14)$$

Les deux phases de la relaxation d'une goutte déformée par un fort cisaillement sont décrites dans la figure 4.7.

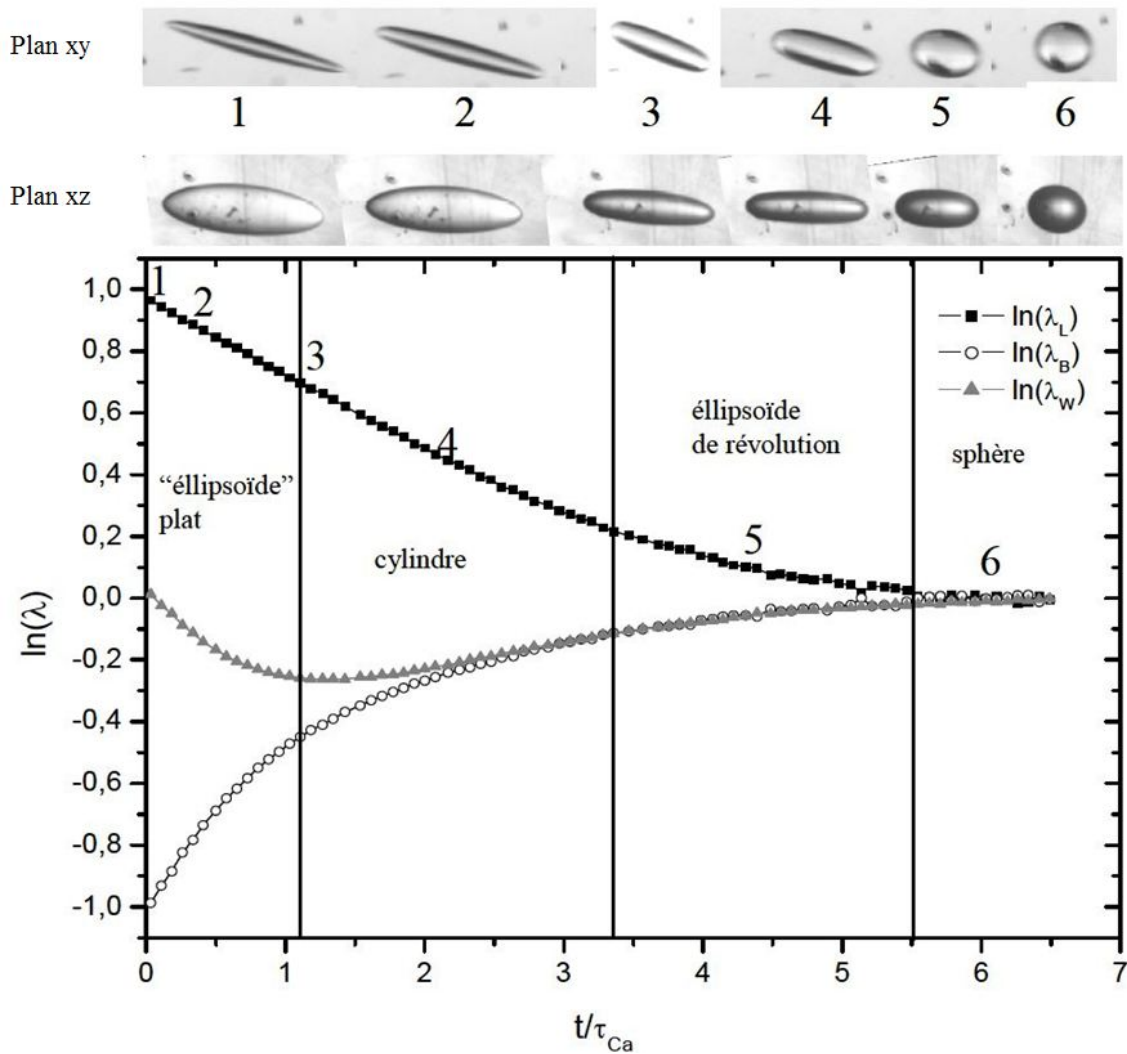


FIGURE 4.7 – Relaxation de la forme d'une goutte après un fort cisaillement : thèse S. Assighaou [86].

Dans la dernière phase de relaxation, le temps de relaxation τ_2 qui dépend à la fois de la tension interfaciale γ et du rapport de viscosité K , a été calculé par Palierne [92] et s'écrit :

$$\tau_2 = \frac{\eta_m R_0}{\gamma} \times \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \quad (4.15)$$

Le nombre $\frac{\eta_m R_0}{\gamma}$ est appelé le temps capillaire τ_{Ca} .

Indépendamment de la déformation extérieure, de la taille de la goutte et du rapport de viscosité, le passage du régime linéaire au régime exponentiel se fait toujours à la valeur de $\ln(\lambda_L) = 0,34$ (figure 4.8). Expérimentalement, H. Yamane *et al* [89] ont trouvé une valeur de transition proche de 0,32.

S. Assighaou [86, 93] a montré que le temps caractéristique τ_1 est 4,4 fois supérieur au temps caractéristique τ_2 . Comme déjà évoqué dans le chapitre 2, les matériaux utilisés dans cette thèse sont sujets à une forte dégradation aux températures dans lesquelles les polymères sont fondus. Nous décidons donc de nous concentrer sur la deuxième phase de relaxation en imposant des cisaillements à faibles déformations pour la détermination de la tension interfaciale. En effet, Taylor [90, 91] montre qu'une goutte peut être considérée comme un ellipsoïde de révolution sous de conditions de faibles déformations. Ainsi la relaxation de la goutte faiblement déformée passe directement d'une forme d'ellipsoïde de révolution à une forme sphérique.

Tout au long de la relaxation, l'orientation de la goutte θ reste inchangée [89] et est exprimé de la

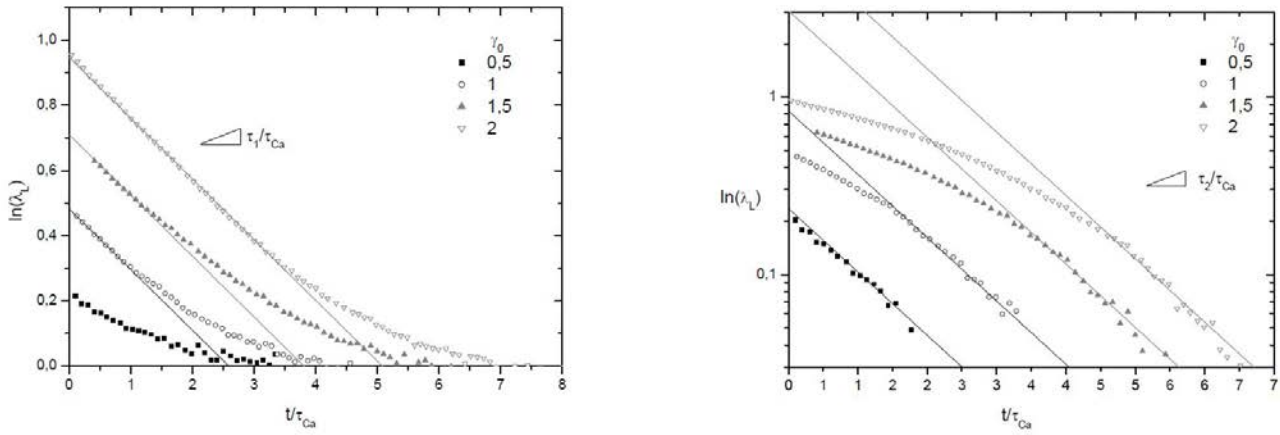


FIGURE 4.8 – Résultats de S. Assighaou [93] : évolution de $\ln(\lambda_L)$ durant la relaxation des gouttes de polyuréthane dans une matrice de polydiméthylsiloxane ($K = 0,01$ et $T = 20^\circ C$) à différentes déformations γ_0 allant de 0,5 à 2. Indépendamment de la déformation extérieure, le passage du régime linéaire (dont le temps caractéristique est noté τ_1) au régime exponentiel (dont le temps caractéristique est noté τ_2) de la relaxation de la goutte se fait à $\ln(\lambda_0) = 0,34$.

manière suivante [94] :

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{19KCa}{20}\right) \quad (4.16)$$

Une limite à cette technique est qu'elle ne s'applique que pour une certaine plage de rapport de viscosité. Plusieurs études comme celles de H. Graces [95] ont montré qu'il est impossible de déformer une goutte par cisaillement de la matrice si le rapport de viscosité est supérieur à 4. Cependant, Levitt et Macosko [96] ont réussi à obtenir des gouttes déformées dans ces conditions de rapport de viscosité.

Remarque : rupture d'une goutte déformée

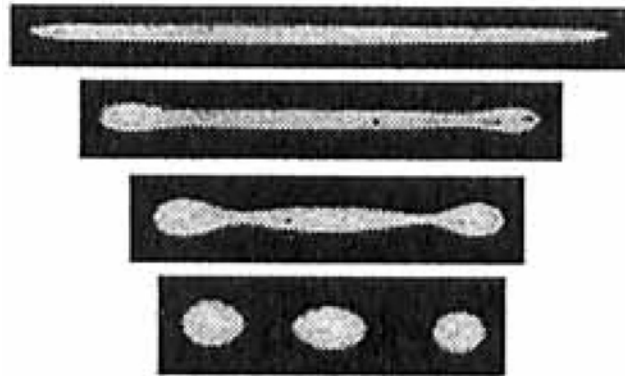


FIGURE 4.9 – Évolution d'une goutte déstabilisée avec $\frac{2L_0}{B}$ au-dessus de la valeur critique.

Il se peut qu'après une forte déformation imposée à une goutte sphérique de rayon R_0 , le filament créé ne rentre pas dans le processus de relaxation décrit précédemment mais se rompt en plusieurs plus petites gouttes. D'après Stones et Leal [97], si le rapport $\frac{2L_0}{B}$ est inférieur à la valeur critique, le filament relaxe vers la forme sphérique sans fragmentation alors que si le taux est supérieur à la valeur critique, le filament se déstabilise par une instabilité de Rayleigh (figure 4.9), puis se rompt créant d'autres gouttes plus petites. Cette valeur critique dépend du rapport de viscosité entre les polymères car la rupture se produit si la contrainte de cisaillement est supérieure aux effets des forces interfaciales. Taylor relie cette valeur critique de $\frac{2L_0}{B}$ à un nombre capillaire critique Ca_{crit} :

$$Ca_{crit} = 0,5 \frac{16K + 16}{19K + 16} \quad (4.17)$$

4.2.2 Sources d'erreurs

Dans cette partie, nous listons les sources d'erreurs qui peuvent faire que la relaxation d'une goutte déformée se fasse dans les conditions de faibles déformations avec une déformation de Hencky qui ne relaxe pas selon une simple exponentielle.

Pour tous les systèmes de polymères

Instabilité des matériaux. La mesure se fait à une température pour laquelle les polymères sont fondus donc susceptibles de se dégrader. Cette dégradation a un double effet sur la mesure de la tension interfaciale. Elle peut d'une part faire varier la viscosité des matériaux, ce qui provoque une erreur sur la mesure de la tension interfaciale (équation 4.15) et, d'autre part, elle peut conduire à la fabrication de particules ou de micro-gels pouvant directement polluer l'interface et donc fausser la mesure de la tension interfaciale.

Nous avons vu en particulier dans le chapitre 2 que, lors de la mesure de viscosité de l'EVOH, ce dernier peut réticuler. L'étude de l'évolution de la viscosité newtonienne à un taux de cisaillement constant (0,1 rad/s) pour une vitesse angulaire de 0,7 tours/min a montré que la viscosité augmente au cours du temps (figure 4.10). Outre le fait que le modèle permettant de décrire la relaxation d'une goutte déformée dépend de la viscosité (et suppose une viscosité constante au cours de la relaxation), la réticulation ralentirait la rétractation de la goutte et ainsi conduirait à sous-estimer la tension interfaciale mesurée.

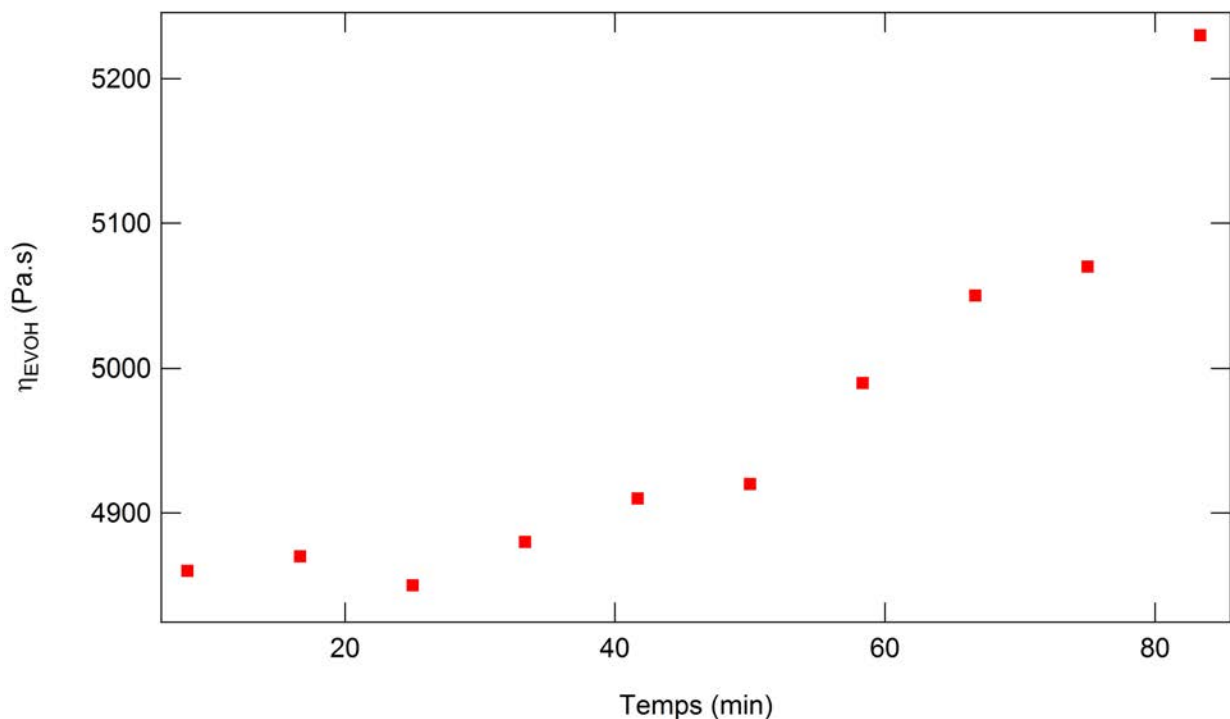


FIGURE 4.10 – Évolution de la viscosité linéaire en fonction du temps à taux de cisaillement constant à 0,1 rad/s de l'EVOH à 210 °C.

Élasticité des matériaux. W. Lerdwijitjarud *et al.* [98] ne voient étonnamment aucune influence de l'élasticité des gouttes de polybutadiène sur leur relaxation dans une matrice de poly(diméthylsiloxane). Cependant, DC. Tretheway *et al.* [99] ont prouvé que l'élasticité de la matrice avait un impact sur la cinétique de relaxation de la goutte : elle est ralentie avec l'élasticité de la matrice.

Dans notre cas, la goutte (EVOH) ainsi que la matrice (liant ou PP) se trouvent dans le domaine visqueux dans les conditions de l'expérience, on ne s'attend donc pas à une influence notable du module élastique des matériaux.

Forme de la goutte. Dans le modèle de Taylor, on suppose que la goutte déformée est de forme ellipsoïdale de révolution (c'est-à-dire que $B = W$) et que cette axisymétrie est gardée au cours de la relaxation. Cependant, il a été confirmé par l'expérience [100] que les deux axes ne sont pas toujours égaux. En effet, en comparant l'évolution de l'axe B mesuré au cours de l'expérience et l'axe W calculé ($W = \frac{R_0^3}{L \times B}$), les deux valeurs ne sont pas égales (figure 4.11) et cette inégalité est exacerbée aux temps courts de la déformation. Mo *et al.* [100] proposent un modèle sans hypothèse de la symétrie de la goutte en se basant sur le modèle de Maffettone et Minale [101]. L'équation de déformabilité devient :

$$\lambda_1 - \lambda_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)_0 \exp\left(-\frac{40(K+1)}{(2K+3)(19K+16)} \frac{\sigma}{\eta_m R_0} t\right) \quad (4.18)$$

Avec $\lambda_1 = L^2$ et $\lambda_2 = B^2$.

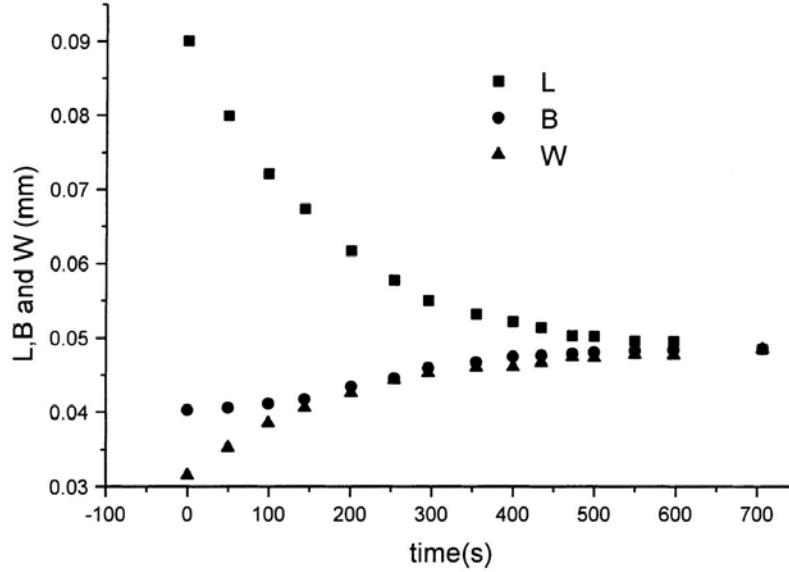


FIGURE 4.11 – Évolution des axes L , B et W au cours du temps de relaxation d'un goutte de polyméthacrylate de méthyle dans du PS à 220 °C [100].

Son *et al.* [75, 102] ont eu l'idée de préparer une goutte axisymétrique cylindrique à l'aide d'un capillaire et de l'introduire dans le dispositif de mesure de la rétractation de la goutte. Lors de la montée en température et en relaxant, la goutte cylindrique prend petit à petit la forme ellipsoïdale sans perdre son axisymétrie. La température est stabilisée avant que la goutte soit de forme ellipsoïdale. Cette méthode permet donc de s'affranchir des difficultés de la technique de relaxation d'une goutte déformée conventionnelle modélisée sur une goutte axisymétrique. Nous n'avons malheureusement pas adapté cette méthode à nos échantillons et à notre dispositif expérimental.

D'autres comme Tjahjadi *et al.* [85], à partir des expériences de déformation de goutte, supposent que la rétractation d'une goutte cisailée peut se modéliser par un polynôme du quatrième degré (équation 4.19) [85], et ainsi remontent à la tension interfaciale.

$$\frac{L(t)}{R_0} = \sum_{n=0}^4 k_n(K) t^n \quad (4.19)$$

Avec R_0 le rayon de la goutte non déformée (sphérique), k_n un coefficient dépendant du rapport de viscosité et de $\frac{L}{R_0}$ à l'instant $t = 0$, K le rapport de viscosité des polymères.

Le problème de la fabrication de gouttes axisymétriques peut également être surmonté en mesurant tous les axes d'une goutte. Guido *et al.* [103, 104] ont fabriqué un dispositif permettant de visualiser la goutte déformée dans le plan de l'axe xy et sur le plan qui lui est perpendiculaire (xz) (figure 4.12). Avec la projection de la goutte sur le premier plan, ils peuvent déterminer les axes L et B et l'angle θ et sur la projection de la goutte dans le deuxième plan, la détermination du dernier axe W est possible. Ils ont ainsi prouvé [103, 104] que l'hypothèse de la stabilité de l'axe W n'est valable que pour des systèmes à nombre capillaire inférieur à 0,1 et que la goutte dévie de la forme ellipsoïdale à un nombre capillaire supérieur à 0,35.

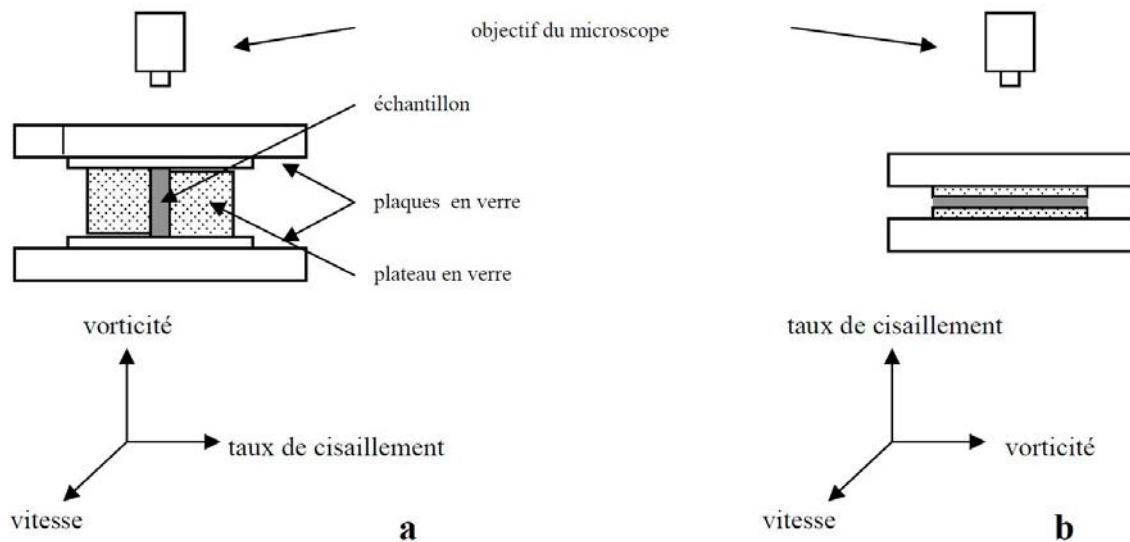


FIGURE 4.12 – Schéma du dispositif de Guido *et al.* [103]. Le schéma est extrait de [86]. L'axe vitesse correspond l'axe x, l'axe taux de cisaillement correspond à l'axe y et l'axe vorticité correspond à l'axe z.

Cas particulier des systèmes réactifs

Pour des systèmes réactifs comme celui que nous voulons étudier, l'analyse est compliquée par le fait que la réaction de greffage abaisse la tension interfaciale par formation du copolymère interfacial au cours de la relaxation. La cinétique de greffage peut alors interférer avec la cinétique de relaxation de la forme de la goutte.

Cinétique de greffage des polymères réactifs. Pour estimer la tension interfaciale à l'équilibre, il est nécessaire que celle-ci ne change pas au cours de la mesure, c'est-à-dire qu'il est indispensable que la cinétique de greffage soit plus rapide que la cinétique de rétractation de la goutte. Idéalement, il faudrait même que l'interface soit saturée en copolymères avant la rétractation. Si la cinétique de greffage est beaucoup plus lente que la cinétique de relaxation, la tension interfaciale mesurée sera la tension interfaciale du système sans copolymère à l'interface, c'est-à-dire, qu'elle sera égale à la tension interfaciale sans liant. Si la cinétique de greffage est du même ordre de grandeur que la cinétique de relaxation de la goutte, le greffage se fait en même temps que la rétractation de la goutte et ainsi, la relaxation s'écarte de l'exponentiel en fonction du temps (puisque la quantité de copolymères à l'interface varient au cours de la relaxation et donc la tension interfaciale également). Si la cinétique de greffage est plus rapide que la cinétique de relaxation, la tension interfaciale peut être définie proprement (à condition que les autres sources d'erreur soient absentes).

Dans ce contexte, il est important de connaître l'âge de la goutte. En effet, la réaction de greffage commence dès que les deux polymères en contact sont fondus, une goutte d'âge t n'aura pas la même valeur de tension interfaciale que cette goutte analogue d'âge t' , tant que t et t' sont inférieurs au temps de saturation de l'interface en copolymères. Nous ne connaissons pas *a priori* ce temps et sera déterminé dans le chapitre suivant.

Hétérogénéité de greffage sur une goutte déformée. H K. Jeon *et al.* [105] ont prouvé une hétérogénéité de répartition de copolymères à l'interface d'une goutte déformée. La densité de greffage aux extrémités de la goutte est plus importante qu'au centre créant une rétractation du corps de la goutte plus rapide qu'aux extrémités. Cet effet qui est lié à l'élasticité de Marangoni des copolymères peut avoir un effet non négligeable sur la relaxation de la goutte [106]. Pour être plus précis, la tension interfaciale locale γ peut être reliée à la concentration de copolymères locale Γ par l'équation d'état

de Langmuir (dans le régime des faibles concentrations) :

$$\gamma = \gamma_0 + RT\Gamma_\infty \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \quad (4.20)$$

Avec γ_0 la tension interfaciale sans copolymère, Γ la concentration maximale en copolymères. En considérant l'élasticité de Gibbs-Marangoni liée à l'excès de surface en copolymères Γ :

$$E^* = - \left(\frac{\Gamma}{\sigma\gamma} \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} \right) \quad (4.21)$$

La relation entre la tension interfaciale et la concentration de copolymères devient en fonction de l'excès de surface en copolymère :

$$\gamma = \gamma_e(1 + E^*) - \frac{\gamma_e}{\Gamma_e}\Gamma \quad (4.22)$$

Enfin, cette hétérogénéité de greffage peut créer des gouttes à valeurs de tension interfaciale variées à un instant t . En effet, vu l'hétérogénéité de répartition des copolymères à l'interface, si la goutte n'entre pas dans le processus de relaxation mais, au contraire, se rompt, cette goutte initiale crée des gouttes plus petites qui peuvent porter plus ou moins de copolymères à leur interface. La tension interfaciale des gouttes dont la surface provient de l'extrémité de la goutte initiale sera plus basse que celle provenant du corps de la goutte initiale (figure 4.13) [107, 108].

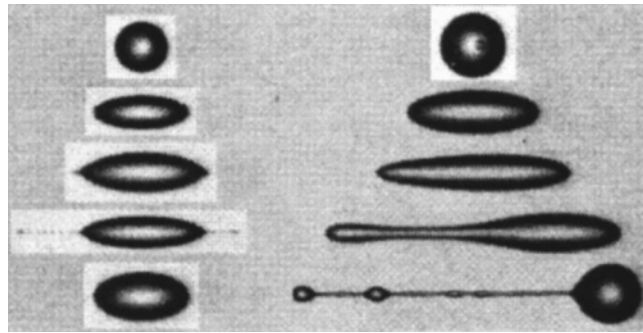


FIGURE 4.13 – Rupture d'une goutte à interface contenant modérément de copolymères à l'interface à gauche et d'une goutte à interface à grande densité de copolymère à droite. Leur rupture peuvent induire des gouttes à tensions interfaciales différentes.

Effet de dilution par l'augmentation du volume de la goutte. Pour les systèmes réactifs, l'augmentation de surface de la goutte lors de la déformation sous cisaillement a un effet de dilution des copolymères à l'interface. Levitt *et al.* [109] ont montré qu'une goutte est plus facilement déformable lorsque son interface comporte des copolymères à l'interface mais aucune équipe n'a étudié la possibilité de greffage additionnel lors de la dilution provoquée par l'augmentation de la surface de la goutte. La question d'un tel surgreffage reste ouverte. Si elle existe, elle contribuerait à l'hétérogénéité de la tension interfaciale entre des gouttes venant possiblement de différents taux de déformation. Cette difficulté ne pose pas de problème sur le modèle du calcul de la tension interfaciale mais conduit à une forte dispersion des mesures.

Malgré ces sources d'erreurs évidentes et nombreuses, nous avons tenté de mesurer la tension interfaciale de nos systèmes par la méthode de la rétractation de la goutte déformée afin de mettre en évidence d'éventuelles différences nettes entre nos différents matériaux, différences qui pourraient être corrélées aux instabilités plus ou moins grandes des interfaces des films décrites au chapitre 3.

4.2.3 Expérience de la rétractation de la goutte déformée

Dispositif

Pour suivre l'évolution de la forme d'une goutte de polymère dans une matrice d'un autre polymère, le dispositif et le système de polymères doivent répondre à plusieurs critères :

- Les platines tournantes doivent être planes.
- Les platines tournantes doivent pouvoir être chauffées aux températures voulues (de 200 °C à 235 °C) et doivent pouvoir cisailer à des vitesses ω contrôlées.
- La différence de densité entre les polymères doit être faible pour éviter le phénomène de sédimentation des gouttes.
- Les indices de réfraction des polymères doivent être suffisamment différents pour pouvoir détecter les formes de la goutte.
- La matrice doit être suffisamment transparente.
- Le rayon de la goutte doit être inférieur au dixième de la hauteur entre le centre de masse de la goutte et la paroi de la platine pour négliger l'effet des parois [110].

De ce fait, nous avons décidé d'utiliser l'appareil commercial Linkam Scientific Instrument CSS-450 qui nous a été prêté par le PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, UMR CNRS 8006). Cet appareil présenté dans la figure 4.14 est composé de deux plateaux parallèles en quartz. Le plateau du bas peut être mis en mouvement de rotation avec une vitesse contrôlable. L'épaisseur entre les plateaux est réglable de 0 à 2,5 mm. L'appareil est monté sous un microscope optique pour une observation en transmission et les images sont enregistrées par une caméra CCD. Dans les premiers instants de la relaxation de la goutte, la fréquence de prise de vues est aussi rapide que le logiciel Replay nous le permet, c'est-à-dire une photographie toutes les 0,2 secondes environ puis la fréquence est diminuée lorsque la goutte devient presque sphérique (toutes les secondes ou 1,5 secondes). La figure 4.15 montre un schéma de l'échantillon et de la zone d'observation. La température peut également être imposée, nous avons vérifié qu'elle est donnée avec une incertitude d'un degré.

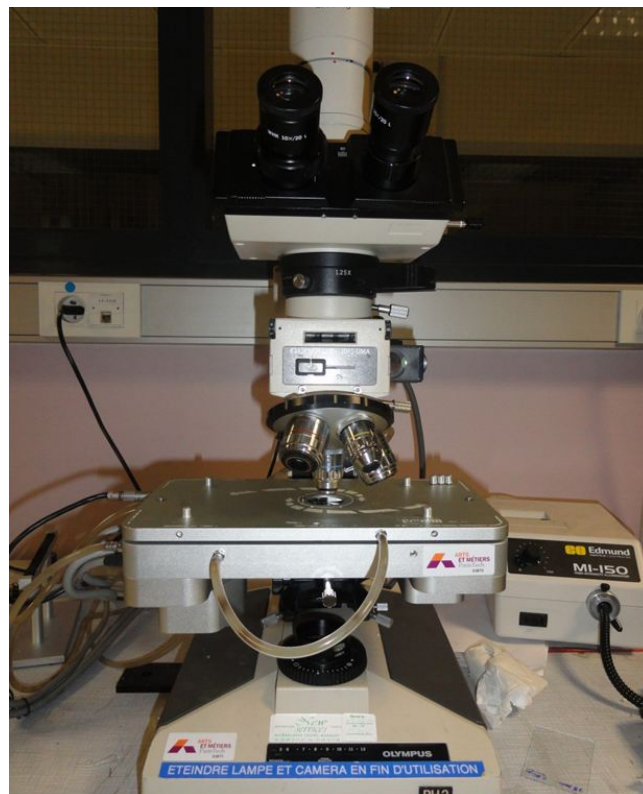


FIGURE 4.14 – Appareil commercial Linkam Scientific Instrument CSS-450.

Expérience

L'expérience consiste à mettre un assemblage d'un film de quelques millimètres carré d'une épaisseur de 50 μm d'un des deux polymères entre deux pastilles de 26 millimètres de diamètre et 1,5 millimètre d'épaisseur de l'autre polymère, le tout étant placé entre les plaques de quartz. Ces dernières sont montées à la température d'analyse et dès la stabilisation de cette température, l'épaisseur entre les deux plaques est ajustée entre 2 et 1,8 mm, on impose alors une rotation (avec une vitesse de rotation variant de 0,01 rad/s et 0,08 rad/s) à la platine inférieure. Le champ d'observation est à environ 2 mm

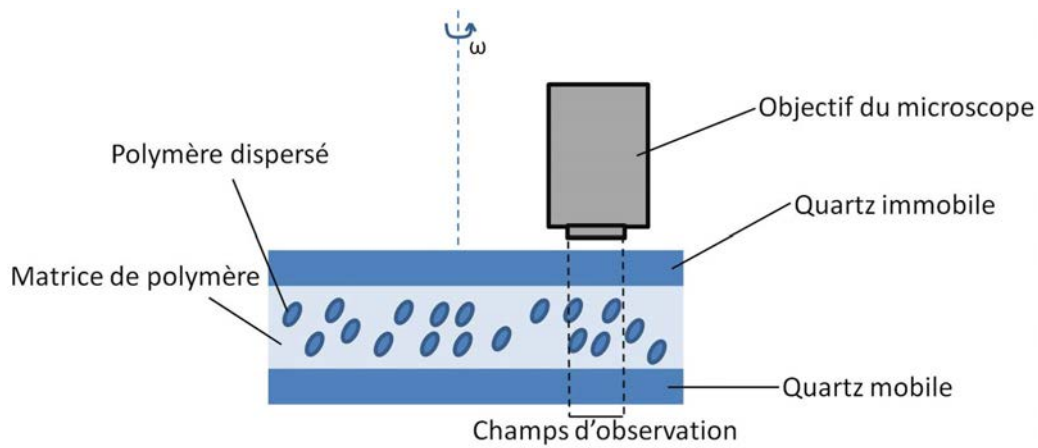


FIGURE 4.15 – Schéma du montage de la mesure de tension interfaciale par la méthode de rétractation de la goutte cisailée.

du centre de la pastille. Au moment du repérage d'une goutte déformée dans le champ d'observation du microscope, le cisaillement est arrêté et la prise de photographies commence. Nous avons voulu favoriser la configuration où l'EVOH était dispersé dans le PP ou le liant car l'EVOH se dégrade plus facilement. L'étude a été faite à trois températures : 200 °C, 210 °C et 235 °C.

Traitement de données

À partir des clichés pris lors de la relaxation de la goutte déformée, l'axe L' est relevé en fonction du temps pour réaliser un ajustement exponentiel de la déformation de Hencky $\epsilon_L = \ln(\frac{L'}{2R_0})$. La figure 4.16 montre une séquence d'images prises lors de la relaxation de deux gouttes (d'EVOH dans une matrice de liant-3a à 210 °C).

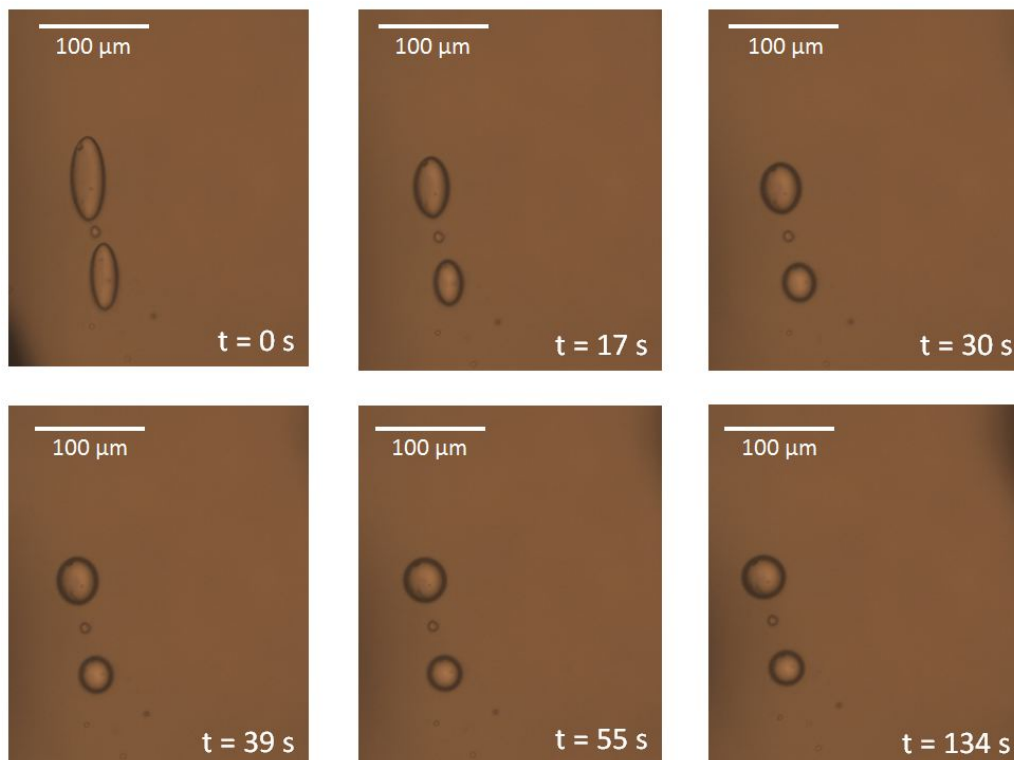


FIGURE 4.16 – Séquence d'images prises lors de la relaxation de gouttes.

Sur certaines expériences, l'ajustement exponentiel de la déformation de Hencky en fonction du temps est très médiocre, certainement à cause de l'association de plusieurs sources d'erreurs que nous

venons de décrire. Ces données ont été écartées de l'analyse et les seuls ajustements analysés sont ceux dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99 (figure 4.17).

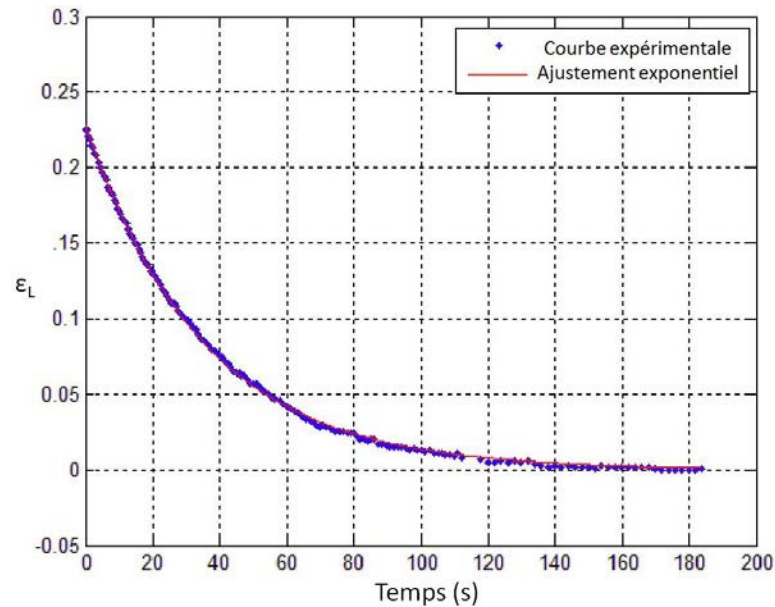


FIGURE 4.17 – Exemple d'ajustement exponentiel de la déformation de Hencky ϵ_L en fonction du temps : PP/EVOH à 200 °C.

De plus, pour un certain nombre de systèmes, le polymère dispersé n'apparaît pas comme une goutte sphérique mais apparaît comme un bloc « non divisible » (figure 4.18). Ce cas de figure apparaît dès les premières secondes où les deux polymères sont fondus et ce même pour des systèmes dont le rapport des viscosités est inférieur à quatre.

Enfin, un autre cas a été observé. Pour certaines mesures, aucune goutte n'apparaît à l'échelle d'observation.

Ces deux cas de figure seront spécifiés dans la partie résultats.



FIGURE 4.18 – Cliché d'une expérience de rétractation de la goutte déformée. Apparition d'un bloc « non divisible ».

4.3 Résultats

Nous présentons maintenant les résultats de nos mesures de tension interfaciale et nous les interprétons en gardant en mémoire toutes les sources d'erreur pouvant interférer et biaiser ces résultats.

Une même goutte peut être analysée plusieurs fois. En effet, une goutte i cisailée et analysée à l'instant a peut être de nouveau cisailée et analysée à l'instant b et ainsi de suite. La déformation initiale n'est pas constante d'une fois sur l'autre. Ce suivi des gouttes est fondamental pour les systèmes réactifs car il permet de suivre l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps. Cette manipulation nous autorise en quelque sorte, à rationaliser la dispersion de tension interfaciale entre les gouttes. On note que le moment du repérage d'une goutte ne correspond pas au moment de sa création. En effet, le champ d'observation imposé par le microscope ne permet pas d'avoir une vision globale du système, si bien que les gouttes peuvent se former dans une région autre que le champ d'observation du microscope, nous laissant dépourvu de l'information sur l'âge « absolu » de la goutte, ce qui est préjudiciable pour une interprétation robuste des données de systèmes réactifs.

La tension interfaciale est déterminée avec une température connue à plus ou moins un degré, nous considérons alors que l'incertitude sur la détermination de la tension interfaciale est l'addition des incertitudes liées à la viscosité de la matrice (2 %), du rayon de la goutte stabilisée (0,5 %) et celle de l'ajustement exponentiel de la déformation en fonction du temps (1 %).

Les résultats sont systématiquement présentés par les références de la goutte i (première colonne) analysée aux temps t (troisième colonne) qui est en fait le temps de l'expérience au moment du repérage de la goutte, c'est-à-dire la durée pendant laquelle le système est à la température d'analyse, et qui correspond aux lettres (goutte ia , goutte ib , goutte ic ...). Les valeurs de la tension interfaciale sont présentées dans la deuxième colonne. Malheureusement, dans certains cas, nous n'avons pas relevé le temps de l'expérience mais elles sont systématiquement présentées par ordre chronologique au sein d'une même goutte (l'analyse de la goutte ia vient avant la goutte ib qui vient avant celle de la goutte ic et ainsi de suite). La figure 4.19 est un schéma pour comprendre la différence entre le temps relevé dans les tableaux de résultats et l'âge de la goutte.

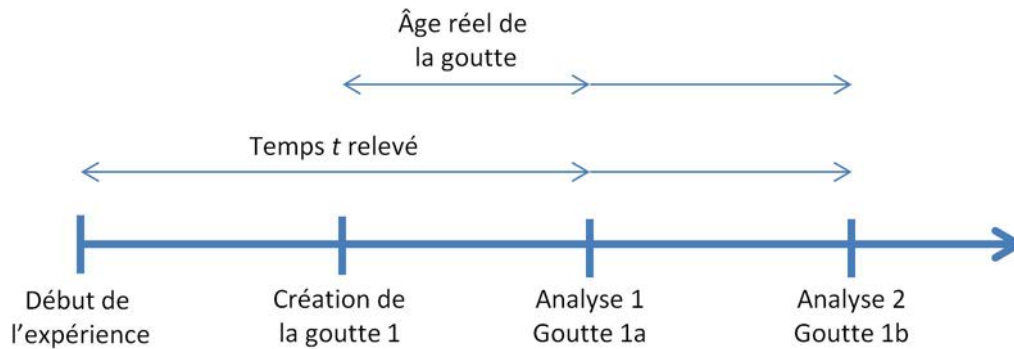


FIGURE 4.19 – Représentation schématique du temps relevé dans les tableaux de résultats.

4.3.1 Systèmes non réactifs

Nous avons vu plus haut que les systèmes non réactifs sont *a priori* plus simples à analyser par la méthode de relaxation de goutte que les systèmes réactifs. Cela a été confirmé par Velankar *et al.* [106] qui ont mesuré des tensions interfaciales pour le système non réactif polyéthylène/PS comparables en utilisant la méthode de rétractation de la goutte et la méthode *Imbedded fiber retraction*. Pour ces raisons, nous avons décidé de considérer le système PP/EVOH comme modèle et comme test de fiabilité de la mesure.

Le tableau 4.1 résume les valeurs de la tension interfaciale sur le système PP/EVOH à 200 °C et le tableau 4.2 résume celles du même système à 235 °C.

Les résultats à 200 °C donnent des valeurs reproductives non seulement entre les gouttes analysées (1, 2, 3 et 4) mais également dans la durée de l'expérience (goutte ia , ib , ic , id) jusqu'à 51 minutes d'analyse. Nous observons une chute de la tension interfaciale à partir de 56 minutes d'analyse (pour les

PP/EVOH 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps (min)
goutte 1a	10,2	26
goutte 1b	10,3	36
goutte 1c	10,3	42
goutte 1d	10,0	51
goutte 2a	9,4	26
goutte 2b	10,3	36
goutte 3a	10,3	32
goutte 3b	10,4	39
goutte 3c	10,3	48
goutte 3d	8,9	56
goutte 3e	5,8	66
goutte 4a	11,6	32
goutte 4b	10,0	39
goutte 4c	10,4	48
goutte 4d	8,6	56

TABLE 4.1 – Résultats de la tension interfaciale sur le système PP/EVOH à 200 °C.

PP/EVOH 235 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps (min)
goutte 1a	12,6	3
goutte 1b	12,9	4
goutte 1c	12,5	13
goutte 2a	12,7	3
goutte 2b	12,3	7
goutte 3a	11,8	7
goutte 3b	13,3	10
goutte 4a	10,5	7
goutte 4b	11,8	10

TABLE 4.2 – Résultats de la tension interfaciale sur le système PP/EVOH à 235 °C.

gouttes 3d, 3e et 4d). Nous pensons que cette chute est liée à la dégradation de l'EVOH (en particulier à sa réticulation) et/ou du PP. En supprimant volontairement ces valeurs, la tension interfaciale du système PP/EVOH à 200 °C est de $10,5 \pm 1$ mN/m.

Les temps d'analyse des gouttes à 235 °C sont nettement inférieurs à ceux à 200 °C pour éviter la dégradation. Les mesures de tension interfaciale de ce même système à 235 °C donnent des valeurs comprises entre 13,3 et 10,5 mN/m, soit une tension interfaciale plus élevée qu'à 200 °C. Ce résultat surprenant est attribué à l'incertitude sur détermination des viscosités du PP et de l'EVOH. En effet, à cause de la réticulation, il est possible que la viscosité de l'EVOH ait été surestimée (pendant la caractérisation rhéologique du matériau), ce qui entraînerait une mauvaise évaluation du rapport de viscosité et donc de la tension interfaciale. Pire encore, quelques études de stabilité des matrices de liant ont été faites et ont montré une diminution de la tension interfaciale au cours du temps (malheureusement, cette étude n'a pas été effectuée sur le PP). L'imprécision sur la détermination de la viscosité du PP au moment de l'analyse de la goutte est préjudiciable quant à la précision de la détermination de la tension interfaciale. D'après l'équation 4.15, une erreur de 1 % sur la détermination de la viscosité de la matrice causerait une erreur de 10 % sur la détermination de la tension interfaciale. Nous serons donc prudents sur la comparaison des valeurs de la tension interfaciale entre les différentes températures.

Pour indication, le tableau 4.3 montre les valeurs de la tension interfaciale mesurée pour le système PP/PA6 à 235 °C. La tension interfaciale de ce système est de $8,8 \pm 2$ mN/m ce qui est inférieure à la tension interfaciale de PP/EVOH à la même température.

Remarque : nous rappelons que la température de fusion du PA6 est à 221 °C, il est donc impossible de mesurer la tension interfaciale à 200 °C ou 210 °C.

PP/PA6 235 °C	Tension interfaciale (mN/m)
goutte 1a	6,9
goutte 1b	6,9
goutte 2a	7,2
goutte 2b	7,3
goutte 2c	8,8
goutte 3a	8,6
goutte 3b	8,9
goutte 3c	10,6

TABLE 4.3 – Résultats de la tension interfaciale sur le système PP/PA6 à 235 °C.

En conclusion de cette série de mesure, nous pouvons dire :

- Comme la dispersion des mesures de tension interfaciale au sein d’une même goutte et en comparaison des différentes gouttes est faible, nous considérons ces systèmes non réactifs comme modèles.
- Du fait de l’incertitude sur la détermination des viscosités, la comparaison des valeurs de tension interfaciale entre les températures est délicate.
- La tension interfaciale PP/PA6 semble être moins élevée que celle du PP/EVOH.

4.3.2 Systèmes réactifs

La tension interfaciale des systèmes réactifs est beaucoup plus délicate à déterminer pour les raisons déjà énoncées dans les sources d’erreurs. Comme pour les systèmes non réactifs, nous relevons uniquement les valeurs dont le coefficient de corrélation de l’ajustement exponentiel est supérieur à 0,99.

Liant-o/EVOH 200 °C et 210 °C

Le tableau 4.4 présente les résultats de la tension interfaciale du système liant-o/EVOH à 200 °C et le tableau 4.5 présente ceux du même système à 210 °C.

Liant-o/EVOH à 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps (min)
goutte 1a	21,0	27
goutte 1b	18,9	36
goutte 1c	17,2	45
goutte 1d	16,3	54

TABLE 4.4 – Résultats de la tension interfaciale sur le système liant-o/EVOH à 200 °C.

Il semble évident que la tension interfaciale du système liant-o/EVOH diminue au cours du temps aussi bien à 200 °C qu’à 210 °C et ceci dès les premières analyses. Cependant, les valeurs de la tension interfaciale sont plus grandes dans ce cas, où les copolymères à l’interface sont présents (pour les premiers instants) par rapport au cas précédent, sans copolymère. Ceci nous force à rester prudents sur l’interprétation de la diminution observée de la tension interfaciale. Nous ne pouvons totalement affirmer que cette tendance sur la mesure provient bien de la tension interfaciale, en d’autres termes, nous ne pouvons dire avec certitude que cette baisse de la tension interfaciale est bien la signature du greffage des polymères réactifs PP-g-AM à l’interface, à cause des paramètres non maîtrisés évoqués dans les sources d’erreurs.

De plus, aucune différence majeure n’est perceptible entre les deux températures.

En conclusion de cette série de mesures, nous pouvons dire que :

- La tension interfaciale déduite de l’équation 4.15, en supposant les viscosités fixes, diminue au cours du temps.
- Les valeurs de tension interfaciale mesurée pour ce système liant-o/EVOH plus importante que celles des systèmes non réactifs est inexplicable et jette un doute sur le lien entre la tension interfaciale et la cinétique de greffage des PP-g-AM à l’interface.

Liant-o/EVOH à 210 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps (min)
goutte 1a	23,5	13
goutte 1b	22,3	17
goutte 1c	18,5	26
goutte 1d	16,9	29
goutte 1e	14,3	34
goutte 1f	13,1	40
goutte 1g	9,4	52
goutte 1h	8,0	59
goutte 2a	22,3	13
goutte 2b	21,5	17
goutte 2c	19,0	20
goutte 2d	15,7	26
goutte 2e	12,3	40

TABLE 4.5 – Résultats de la tension interfaciale sur le système liant-o/EVOH à 210 °C.

Liant-3a/EVOH et liant-1b/EVOH à 200 °C et à 210 °C

Le problème des gouttes « non divisibles » et le problème des gouttes non observables ont été rencontrés avec ces liants à 200 °C et 210 °C.

Pour tenter de connaître la raison pour laquelle nous avons un cas de figure différent de celui des systèmes non réactifs et des systèmes liant-o/EVOH, la configuration de la mesure a été inversée. Une tentative de mesure de la tension interfaciale a été initiée en mettant l'EVOH en matrice et le liant-3a ou le liant-1b en phase dispersée. Toutes les mesures ont fourni des gouttes d'EVOH qui ne relaxaient pas, sauf pour le système liant-3a/EVOH à 210 °C, dont les résultats sont décrits dans le tableau 4.6.

EVOH/Liant-3b à 210 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps (min)
goutte 1a	5,9	13
goutte 1b	3,0	16
goutte 2a	2,9	16
goutte 2b	3,8	20
goutte 2c	4,3	25
goutte 2d	3,8	28

TABLE 4.6 – Résultats de la tension interfaciale sur le système EVOH/Liant-3a à 210 °C.

Les résultats donnent une tension interfaciale stabilisée à $4,4 \pm 1$ mN/m. L'incertitude absolue est comparable à celle des systèmes non réactifs. La valeur moyenne de la tension interfaciale mesurée est bien inférieure à celle des systèmes non réactifs et liant-o/EVOH. Théoriquement, changer de configuration n'influe pas sur la tension interfaciale à condition que les matériaux ne se dégradent pas lors de l'expérience et que leur viscosité n'évoluent pas. Nous ne pouvons pas affirmer avec certitude que ces deux conditions étaient satisfaites pour nos mesures.

On peut noter qu'il n'y a pas de baisse de la tension interfaciale aux temps étudiés. Les données du tableau 4.6 semblent indiquer une tendance du liant-3b à abaisser la tension interfaciale du système plus fortement et plus rapidement que le liant-o, mais des mesures de viscosité de ce liant après chauffage devraient être faites de façon plus systématique afin de permettre d'assoir plus fortement ces données.

Nous resterons prudents sur l'interprétation des observations de gouttes qui ne relaxent pas. En effet, il serait tentant de dire que la tension interfaciale est tellement basse qu'aucune force de rappel ne s'exerce pour que les gouttes relaxent pour le système où le liant est en matrice et l'EVOH sous forme de goutte mais la présence des gouttes qui relaxent en inversant la configuration à 210 °C nous alarme sur cette interprétation.

En conclusion de cette série de mesures, nous pouvons dire :

- Nous n'avons pas trouvé d'interprétation réellement prouvée quant à l'observation de gouttes « non

divisibles ».

- Nous restons prudents quant à l'interprétation de l'observation de gouttes qui ne relaxent pas puisque l'inversion de la configuration de mesure peut donner des gouttes qui relaxent.
- Les valeurs de la tension interfaciale du système EVOH/liant-3b sont basses et n'évoluent pas au cours du temps, aux temps d'analyse.

Liant-3a2/EVOH, liant-1b2/EVOH, liant-1b-L1/EVOH et liant-1b-L2/EVOH à 200 °C

Afin de tenter d'élucider l'origine des gouttes qui ne relaxent pas et en particulier pour savoir si ce phénomène est intrinsèque au couple liant-3a/EVOH et liant-1b/EVOH, d'autres liants ont été préparés. Les liant-3a et liant-1b ont été de nouveau synthétisés, nous les appellerons liant-3a2 et liant-1b2. De plus, des liants dont les chaînes de PP maléïsées ont été synthétisées de la même manière que dans le liant-1b mais lavées de différentes manières ont également été fabriqués, nous les appellerons liant-1b-L1 et liant-1b-L2. Nous décrivons maintenant les résultats obtenus avec de ces nouveaux systèmes.

Sur les quatre nouveaux liants, seuls deux systèmes ont donné des valeurs raisonnables. Des gouttes « non divisibles » ont été de nouveau observées pour le système liant-3a2/EVOH. Concernant le système liant-1b-L2/EVOH, les gouttes dispersées sont bien présentes et relaxent mais les valeurs de tension interfaciale déterminées sont aberrantes allant jusqu'à 60 mN/m. Ceci est sans doute lié à des dégradations des produits. Nous avons décidé de ne pas prendre en compte ces résultats.

Liant-1b-L1. Le tableau 4.7 recense les valeurs de tension interfaciale déterminées pour le système liant-1b-L1/EVOH à 200 °C.

À part pour la goutte 6, il semble que la dispersion de la mesure de la tension interfaciale au sein d'une même goutte (prise à différents instants) soit inférieure à celle de la mesure de la tension interfaciale entre les gouttes. Le tableau 4.8 résume la valeur et la dispersion de la tension interfaciale obtenues pour chaque goutte. Il semble que la tension interfaciale n'évolue pas au cours de la mesure pour une goutte donnée. Les dispersions des valeurs de tension interfaciale de la goutte 1 et 2 sont inférieures à celles des systèmes précédents, et celles des gouttes 6 et 7 sont supérieures alors que celles des gouttes 3, 4 et 5 sont de même ordre de grandeur. Toutes les gouttes proviennent de la même déstabilisation de Rayleigh. L'origine de la différence de valeurs peut venir de l'hétérogénéité de greffage de la goutte initiale (cf « hétérogénéité de greffage sur une goutte déformée » dans le paragraphe « source d'erreur »). Enfin, les valeurs obtenues de la tension interfaciale apparaissent inexplicablement trop élevées par rapport aux systèmes non réactifs, sans que nous puissions affirmer l'origine d'un tel effet.

Liant-1b2/EVOH. Le tableau 4.9 recense les valeurs de la tension interfaciale déterminées pour le système liant-1b2/EVOH à 200 °C. Même si nous avons l'ordre chronologique des analyses au sein d'une même goutte (analyse des gouttes *ia* avant *ib*...), les temps d'expérience précis n'ont pas été relevés pour cette série de mesures.

Le liant-1b2 est normalement identique au liant-1b, mais fabriqué lors d'une campagne différente. Alors qu'il était impossible de déterminer une tension interfaciale finie (car les gouttes ne relaxaient pas) avec le système liant-1b/EVOH, la tension interfaciale de liant-1b2/EVOH est mesurable et est de $28,05 \pm 3,45$ mN/m. Nous n'avons pas de réelle explication sur cette différence de comportement entre deux liants *a priori* identiques, et ceci nous incline à penser que nos mesures sont particulièrement sensibles à une dégradation thermique des matériaux qui affectent leurs viscosités ainsi que leur élasticité (réticulation de l'EVOH).

Après cette série de mesures, nous pouvons conclure que :

- La tension interfaciale dépend de la nature des liants (la tension interfaciale liant-1b-L1/EVOH a tendance à être significativement plus faible que celle du système liant-1b2/EVOH).
- La présence de gouttes qui ne relaxent pas n'est pas reproductible d'une campagne de fabrication de liant à une autre, la sensibilité de l'EVOH à une dégradation thermique semble varier.
- Les tensions interfaciales du système liant-1b-L1/EVOH et liant-1b2/EVOH apparaissent anormalement élevées, ce qui pose la question du contrôle de la rhéologie des produits au moment même de la mesure de tension interfaciale.

Liant-1b-L1 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps (min)
goutte 1a	14,4	37
goutte 1b	13,9	41
goutte 2a	12,7	37
goutte 2b	13,9	41
goutte 2c	13,2	42
goutte 2d	13,9	46
goutte 2e	13,8	48
goutte 2f	13,5	52
goutte 3a	16,4	41
goutte 3b	14,3	42
goutte 3c	15,3	44
goutte 3d	15,0	46
goutte 3e	15,4	48
goutte 3f	14,7	52
goutte 4a	19,5	37
goutte 4b	20,7	41
goutte 4c	19,7	42
goutte 4d	20,0	44
goutte 4e	20,7	46
goutte 4f	18,9	48
goutte 4g	18,1	52
goutte 5a	19,5	42
goutte 5b	21,7	48
goutte 6a	16,9	37
goutte 6b	20,5	41
goutte 6c	15,2	42
goutte 6d	22,3	44
goutte 6e	16,1	46
goutte 6f	17,8	48
goutte 6g	16,8	52
goutte 7a	18,6	37
goutte 7b	20,5	41
goutte 7c	19,6	42
goutte 7d	22,9	44

TABLE 4.7 – Résultats de la tension interfaciale sur le système liant-1b-L1/EVOH à 200 °C.

Liant-1b-L1/EVOH 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)
goutte 1	14,1 ± 0,3
goutte 2	13,3 ± 0,6
goutte 3	15,6 ± 1
goutte 4	19,5 ± 1
goutte 5	20,6 ± 1
goutte 6	18,8 ± 4
goutte 7	20,8 ± 2

TABLE 4.8 – Résumé des dispersions sur la mesure de la tension interfaciale sur le système liant-1b-L1/EVOH à 200 °C.

4.3.3 Tension interfaciale des systèmes liant/EVOH à 235 °C

Les mesures de la tension interfaciale de tous les liants avec l'EVOH à 235 °C ont donné soit des gouttes qui ne relaxent pas, soit des gouttes non divisibles, soit des gouttes non observables au grossissement étudié ($\times 50$).

Liant-1b2/EVOH 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)
goutte 1a	31,5
goutte 1b	25,8
goutte 1c	25,5
goutte 1d	26,5
goutte 2a	24,6
goutte 2b	27,9

TABLE 4.9 – Résultats de la tension interfaciale sur le système liant-1b2/EVOH à 200 °C.

4.3.4 Tension interfaciale des systèmes liant/PA6 à 235 °C

Concernant la tension interfaciale des liants avec le PA6, des mesures ont été faites pour les liant-3a et liant-1b. Les résultats sont présentés respectivement dans les tableaux 4.10 et 4.11. Même si nous avons l'ordre chronologique des analyses au sein d'une même goutte (analyse des gouttes *ia* avant *ib*), les temps d'expérience précis n'ont pas été relevés pour cette série de mesures.

Liant-3a/PA6 235 °C	Tension interfaciale (mN/m)
goutte 1a	7,2
goutte 1b	6,3
goutte 2a	6,2
goutte 3a	7,7
goutte 3b	3,0
goutte 4a	7,0
goutte 4b	5,7

TABLE 4.10 – Résultats des mesures de la tension interfaciale sur le système liant-3a/PA6 à 235 °C.

Liant-1b/PA6 235 °C	Tension interfaciale (mN/m)
goutte 1a	37,5
goutte 1b	35,8
goutte 1c	32,8
goutte 1d	27,7
goutte 1e	28,8
goutte 1f	25,3
goutte 1g	28,4
goutte 2a	16,0
goutte 2b	22,0
goutte 2c	17,9
goutte 2d	18,2
goutte 2e	17,7
goutte 2f	23,3
goutte 2g	22,7
goutte 3a	25,6
goutte 3b	22,6
goutte 3c	22,2

TABLE 4.11 – Résultats des mesures de la tension interfaciale sur le système liant-1b/PA6 à 235 °C.

Les valeurs présentées dans ces tableaux 4.10 et 4.11 semblent montrer une tendance à la baisse de la tension interfaciale pour le système liant-3a/PA6. Quant au système liant-1b/PA6, les valeurs de la tension interfaciale des gouttes 1 et 3 semblent montrer la même tendance contrairement à la goutte 2.

L'autre différence majeure entre les deux systèmes est la valeur de la tension interfaciale. Elle est nettement plus élevée pour le système liant-1b/PA6 par rapport au système liant-3a/PA6. Nous

remarquons que théoriquement, le PA6 se dégrade moins facilement que l'EVOH. La tendance qu'a le liant-1b à donner une tension interfaciale élevée (ou même anormalement élevée par rapport au système PP/PA6) et le liant-3a à donner une tension interfaciale basse a été également observée vis-à-vis de l'EVOH. Il est donc tentant de valider cette tendance pour le système liant/EVOH.

4.3.5 Comparaison des valeurs de tension interfaciale entre les liant-3a, liant-1b et liant-o avec l'EVOH.

Notre objectif était de comparer la tension interfaciale entre le liant-3a, liant-1b et liant-o vis-à-vis de l'EVOH. L'étude sur la première campagne de synthèse nous a permis de déterminer la tension interfaciale du liant-o/EVOH (avec des gouttes d'EVOH dans une matrice de liant-o) à 200 °C et à 210 °C et du liant-3a/EVOH (avec des gouttes de liant-3a dispersées dans une matrice d'EVOH) à 210 °C. Cependant, il n'a pas été possible, à cause de l'absence de gouttes ou la non relaxation des gouttes, de déterminer la tension interfaciale du liant-1b/EVOH. L'analyse des résultats de la tension interfaciale sur la deuxième campagne de synthèse des liants a permis de mesurer la tension interfaciale du liant-1b/EVOH via le système liant-1b2 à 200 °C. L'ensemble des données obtenues est regroupé dans le tableau 4.12.

	Analyse 1	Analyse 2
Tension interfaciale (mN/m)	21,0	
Liant-o/EVOH	18,9	
200 °C	17,2	
	16,3	
Tension interfaciale (mN/m)	23,5	22,3
Liant-o/EVOH	22,3	21,5
210 °C	18,5	19,0
	16,9	15,7
	14,3	12,3
	13,1	
	9,4	
	8,0	
Tension interfaciale (mN/m)	5,9	2,9
EVOH/Liant-3a	3,0	3,8
210 °C		4,3
		3,8
Tension interfaciale (mN/m)	31,5	24,6
Liant-1b2/EVOH	25,8	27,9
200 °C	25,5	
	26,5	

TABLE 4.12 – Comparaison des tensions interfaciales entre le liant-o, le liant-3a et le liant-1b2 vis-à-vis de l'EVOH à différentes température.

Quelques conclusions nettes sur la différence de comportement des liants étudiés en terme de tension interfaciale vis-à-vis de l'EVOH peuvent être dégagés. La première est la tendance à la diminution de la tension interfaciale du liant-o aux temps étudiés. La deuxième est la tendance qu'a le liant-3a à donner des tensions interfaciales basses. Et la dernière est la tendance qu'a le liant-1b à donner des tensions interfaciales anormalement élevées.

4.4 Conclusion

En conclusion de cette partie, nous avons vu qu'une importante difficulté de mesure de tension interfaciale des systèmes de polymères réside dans la susceptibilité des matériaux à une dégradation thermique. Pour s'affranchir éventuellement de cette difficulté, il faudrait pouvoir conduire l'expérience en atmosphère non oxydante contrôlée. Nous n'avons pas pu le faire avec un appareil prêté. Il existe

plusieurs méthodes de mesure de la tension interfaciale avec une précision plus ou moins élevée. Nous avons choisi de déterminer la tension interfaciale par la méthode de la relaxation de la goutte déformée. Un avantage de cette technique est un temps d'expérience très court par rapport aux techniques à l'équilibre. De plus, le dispositif est simple à mettre œuvre. Mais un inconvénient majeur de cette technique est l'absence du point de création de la goutte et donc du temps écoulé entre cette création et l'observation, donnée cruciale pour un système réactif.

Cette technique nous a permis de déterminer de façon reproductible la tension interfaciale pour le système non réactif PP/EVOH mais ces mesures ont permis de mettre en évidence l'importance de plusieurs paramètres intrinsèques des matériaux non maîtrisés. Il est alors délicat de comparer les valeurs de tension interfaciale obtenues à différentes températures.

La détermination de la tension interfaciale des systèmes réactifs est nettement plus difficile. La tension interfaciale mesurée pour le système liant-o/EVOH diminue au cours de l'expérience alors que celle du système liant-3b/EVOH reste constante à 210 °C pour des temps d'expérience comparables et celle du système liant-1b/EVOH n'est pas mesurable car les gouttes déformées ne relaxent pas. L'interprétation de ces résultats reste périlleuse et la présence des gouttes qui ne relaxent pas (liant-3b/EVOH à 200 °C et à 235 °C, liant-1b/EVOH aux trois températures étudiées et liant-o/EVOH à 235 °C) est une alerte pointant la grande sensibilité de ces systèmes à la dégradation thermique.

D'autres faits comme la reproductibilité de la mesure de la tension interfaciale entre deux campagnes de fabrication de liant et les valeurs exagérément élevées de la tension interfaciale des systèmes réactifs par rapport aux systèmes non réactifs nous alarment aussi sur la validité de ces mesures. Cette difficulté apparaît aussi en remplaçant l'EVOH par le PA6.

De fait, en supposant même que l'on puisse s'affranchir des risques de dégradation thermique qui affectent directement les viscosités, donc le temps de relaxation de la déformation de Hencky, pour un système réactif, toute la question est de savoir comment la cinétique de greffage interfacial se compare à la cinétique de relaxation des gouttes. Si cette cinétique de greffage est très rapide devant la cinétique de relaxation des gouttes, on peut s'attendre à mesurer une tension interfaciale stable dans le temps, et représentative de l'interface saturée en copolymères, avec une relaxation simplement exponentielle de la déformation de Hencky. Si la cinétique de greffage est très lente devant la cinétique de relaxation des gouttes, on peut s'attendre à mesurer une tension interfaciale liée à la densité de copolymères initialement présente en surface de goutte, au moment de sa déformation, au moins dans un modèle simple où le copolymère interfacial resterait uniformément réparti à l'interface lors de la déformation de la goutte. Enfin bien sûr, le cas intermédiaire où les deux cinétiques seraient comparables devrait se traduire par des relaxations non simplement exponentielles. Pour disposer de données directes sur la cinétique de greffage, nous avons concentré nos efforts sur la mise au point d'une technique de dosage du copolymère interfaciale, technique que nous décrivons dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Caractérisation de la densité de copolymères à l'interface

5.1 État de l'art et généralités

Dans les systèmes de films multicouches qui nous intéressent, les copolymères interfaciaux se forment *in situ* durant la co-extrusion par réaction interfaciale de quelques macromolécules de PP modifiées par de l'anhydride maléique sur l'EVOH. Dans ce processus, les différents polymères que constitueront les couches du film fini sont fondus séparément puis mis en contact en amont de la filière. La durée du contact entre les matériaux fondus, c'est-à-dire entre la durée pendant laquelle les nappes fluides se touchent jusqu'au moment où le film cristallise sur le rouleau froid, constitue le temps ouvert à la réaction interfaciale. Cette réaction nécessite d'une part, la migration des précurseurs des copolymères vers l'interface et d'autre part la réaction de greffage. Les paramètres du process fixent le temps ouvert à la réaction, de l'ordre de quelques secondes à une minute ou deux minutes au plus, ainsi que l'évolution de la température d'interface durant ce temps ouvert à la réaction.

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces copolymères à l'interface donnent au film les propriétés mécaniques nécessaires aux applications, mais leur présence peut être à l'origine d'une dégradation des propriétés optiques inacceptable aux consommateurs. Pour avancer dans l'identification des mécanismes précis conduisant à cette dégradation optique et corrélérer éventuellement le défaut optique avec la quantité et la nature des copolymères formés à l'interface, il apparaît essentiel de disposer d'une méthode fiable de dosage de ces copolymères.

Cependant, le dosage des copolymères à l'interface reste difficile en raison de la très faible quantité de copolymères formés par rapport au volume, ce qui explique qu'il n'existe à ce jour que très peu de méthodes de dosage. La spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée dans le cas d'assemblages PP/PA6 [30, 32, 36] après dissolution sélective du PA6 du volume. Nous commencerons ce chapitre par une description rapide de cette méthode de dosage pour montrer qu'elle ne peut s'appliquer à des assemblages PP/EVOH. Ensuite, nous exposerons alors les généralités sur l'ellipsométrie et l'infrarouge nécessaires à la compréhension des étapes successives qui nous ont permis de mettre en place une technique de dosage de copolymères à l'interface basée sur la spectroscopie infrarouge. Nous décrirons en détail le protocole de dosage par spectroscopie infrarouge que nous avons établi, puis les résultats obtenus sur le dosage des copolymères à l'interface des films co-extrudés de notre étude et sur la cinétique de greffage sur l'EVOH des chaînes de PP-g-AM utilisées dans les formulations de liant.

5.1.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Cette technique de dosage a été mise en place par É. Boucher [25, 111], puis utilisée par plusieurs doctorants de l'équipe [32, 35, 36, 52]. C'est une technique de surface qui permet de quantifier les quantités relatives de différents atomes présents en extrême surface de l'échantillon à condition d'avoir des atomes nettement différents du point de vue de leur photo émission. C'est le cas des copolymères PA6-PP-g-AM, grâce à la présence d'atomes d'azote dans le PA6, absents dans le PP.

Les films obtenus en co-extrusion contiennent plusieurs couches de polymères. Les interfaces où

intervient le greffage sont à l'intérieur du film. La première interface se situe à une profondeur égale environ à l'épaisseur de la couche extérieure. Il est donc nécessaire d'effectuer une dissolution sélective des couches extérieures. La configuration utilisée par H. Bondil Kiparissoff [32] est PA6/liant/PA6. La couche à éliminer est donc celle du PA6 (les chaînes de PA6 non greffées) pour doser seules les chaînes qui ont été greffées chimiquement au PP-g-AM. La figure 5.1 rappelle la réaction entre l'anhydride maléique du PP-g-AM et l'amine du PA6. La configuration PA6/liant/PA6 a été judicieusement favorisée par rapport à la configuration liant/PA6/liant car les couches dissoutes sont les couches externes et le PA6 possède des atomes spécifiques que le liant n'a pas (atomes d'azote), ce qui permet la discrimination du signal provenant des greffons PA6 par rapport au volume du liant. Ainsi les greffons de PA6 et plus précisément les atomes d'azote à la surface du liant sont dosés en XPS. Détaillons d'abord la dissolution sélective avant de décrire le principe de l'XPS et l'analyse conduisant à une mesure de la densité de copolymères formés en extrusion réactive [32].

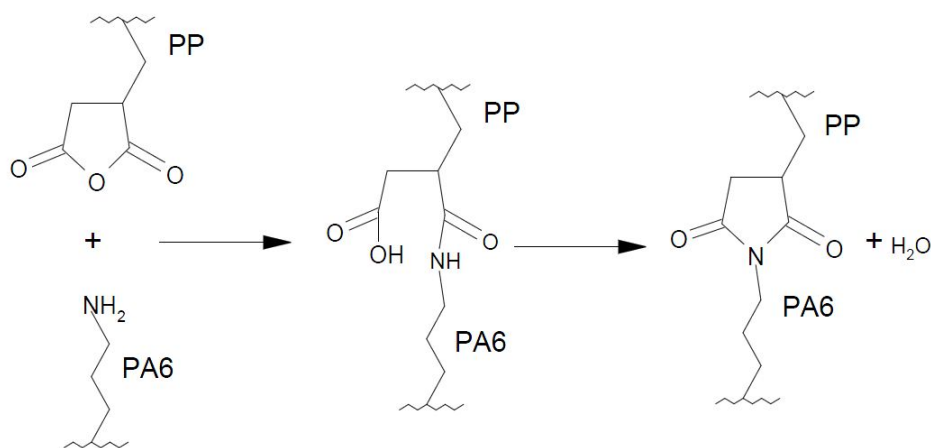


FIGURE 5.1 – Réaction de greffage entre l'anhydride maléique et l'amide terminale du PA6 [25].

Dissolution sélective du PA6

La totale dissolution du PA6 non greffé en surface du liant est difficile à cause des interactions par ponts hydrogène entre les chaînes du PA6. Si des chaînes libres restent liées aux chaînes greffées à l'interface, il y aura surdosage de la densité de copolymères. É. Boucher et J. P. Folkers [25, 111] ont mis au point une méthode qui passe par une étape de destruction des interactions hydrogène, afin d'assurer la dissolution totale de toutes les chaînes de PA6 libres. Nous décrivons le protocole de dissolution sélective du PA6 qui a servi de base à la mise au point de nos propres protocoles de dissolution sélective.

Le film à dissoudre est placé dans un ballon de 250 mL rempli d'acide formique au 2/3, sous agitation magnétique et en conservant un bon vortex afin de maximiser le contact entre le film et l'acide formique. Cette étape élimine grossièrement les chaînes de PA6 non greffées, elle facilitera la réalisation des étapes suivantes. Elle est donc à réaliser trois fois : un premier bain de 3 heures, un deuxième bain de 18 heures et un troisième bain de 3 heures en changeant l'acide formique à chaque bain.

L'échantillon est ensuite séché sous azote et placé dans un dessiccateur pour un traitement à l'anhydride trifluoroacétique en phase vapeur pendant 2 heures. L'échantillon est en fait mis dans un petit pilulier contenant 2-3 mL d'anhydride trifluoroacétique et recouvert d'un couvercle non hermétique. Un grand pilulier sur un plus petit pilulier a été utilisé dans la thèse d'É. Boucher [111]. Ce système de récipient est posé dans un dessiccateur et mis sous vide partiel. Le pompage a pour but d'évaporer l'anhydride trifluoroacétique, il faut néanmoins arrêter la pompe avant l'évaporation totale des 2-3 mL d'anhydride trifluoroacétique puis laisser réagir pendant 2 heures à température ambiante. Cette étape permet de casser les liaisons hydrogène entre les chaînes de PA6 en les perfluorant.

Les brins de PA6 perfluorés greffés aux chaînes de PP-g-AM restent fortement liés au bloc de liant et ceux non greffés sont solubles dans le dichlorométhane et donc facilement éliminés par rinçage.

Après ce rinçage au dichlorométhane, l'échantillon est de nouveau séché sous azote puis sous vide pour éliminer les traces de solvant.

La dernière étape est la régénération de la forme hydrolysée des chaînes de PA6 restées sur le film par immersion dans l'eau désionisée pendant 2 heures. Le séchage se fait encore une fois sous azote puis sous vide.

L'XPS est une analyse de surface, il est primordial d'avoir des surfaces dépourvues de contamination de sorte qu'avant l'analyse sous XPS, les échantillons sont encore nettoyés dans un bain d'heptane (solvant apolaire) et un bain d'éthanol (solvant polaire), les deux bains placés sous ultrasons pendant une demi-heure chacun. Les échantillons sont ensuite conservés dans des sachets scellés sous argon U, et analysés dans la semaine qui suit leur préparation, car la couche nanométrique du PA6 des copolymères interfaciaux sont hypersensibles à l'oxydation.

Ces étapes de la dissolution sont résumées dans le schéma de la figure 5.2.

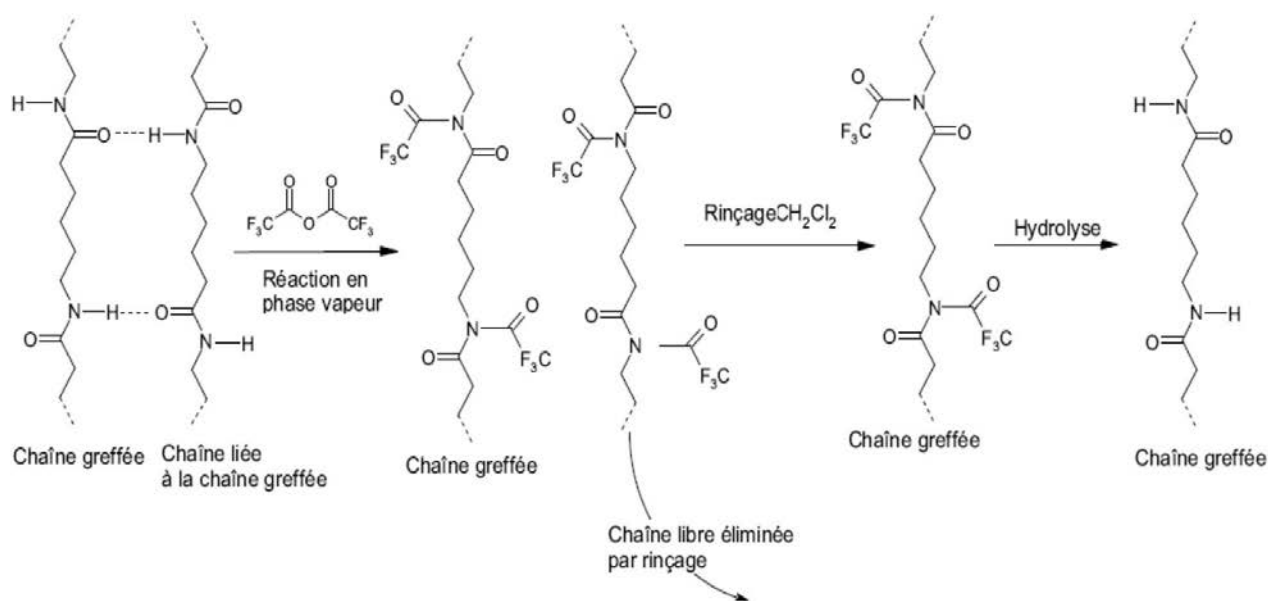


FIGURE 5.2 – Étapes de la modification du PA6 permettant la dissolution sélective.

L'XPS

L'XPS également désigné par *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* ESCA constitue une méthode lourde de mesure de la quantité de copolymères à l'interface présents dans les dix premiers nanomètres d'un substrat. On peut en trouver une description détaillée dans les références [112, 113]. Nous n'en rappelons ici brièvement que les principes de cette méthode.

La surface de l'échantillon est soumise à un rayonnement X. Les électrons de cœur des atomes placés à la surface se trouvent éjectés du noyau et sont détectés en fonction de leur énergie cinétique. L'énergie de liaison de l'électron est reliée à l'énergie des photons incidents de la façon suivante :

$$h\nu = E_k + E_{\text{cin}} + K \quad (5.1)$$

Avec E_k l'énergie de liaison de l'électron, E_{cin} l'énergie cinétique de l'électron éjecté et K constante du spectromètre.

La profondeur d'analyse dépend de l'angle d'incidence et de l'angle de détection des électrons par rapport à la normale : la couche sondée s'affine avec la diminution de l'angle d'incidence.

Si le bloc de chaînes de PA6 effondrées sur le substrat PP forme une couche homogène d'épaisseur constante, le rapport d'intensité du pic de l'atome d'azote sur celle de l'atome de carbone I_N/I_C est une mesure de l'épaisseur moyenne de cette couche. Connaissant la masse molaire du PA6 et le rapport I_N/I_C , il est alors possible de déduire la densité de surface de greffons PA6 (car le greffage se fait en un seul point). En effet, il a été montré par É. Boucher que le PA6 ne réagit que par sa fonction amine à l'extrémité [111]. La densité de copolymères à l'interface peut donc être calculée de la manière suivante :

$$\sum = \frac{N_A \rho_{PA6} \lambda \sin \theta}{M_n(PA6)} \ln \left(1 - \frac{I_N/I_C}{(I_N/I_C)_{PA6}^\infty} \right) \quad (5.2)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, ρ_{PA6} la densité du PA6, λ la longueur d'onde des électrons issus des atomes de carbone et d'azote : $\lambda = \lambda_C = \lambda_N = 2,9 \mu\text{m}$, θ l'angle d'incidence, I_i l'aire sous le pic correspondant à l'élément i et $(I_N/I_C)_{PA6}^\infty = 0,28$ [112].

L'XPS, bien que familière dans l'équipe, n'a pas été exploitée dans cette thèse en raison du manque de contraste entre les deux polymères (EVOH/PP), l'oxygène des EVOH pouvant aussi appartenir à une couche de pollution. De plus, nous n'avons pas un accès facile à un appareil d'XPS. Un gros effort a donc été réalisé pour trouver une autre technique de dosage. Les deux techniques que nous avons utilisées dans la démarche de mis en place d'une méthode originale de dosage de copolymères à l'interface sont l'ellipsométrie et l'infrarouge. Nous en présentons les principes respectifs ci-dessous.

5.1.2 Ellipsométrie

Principe de l'ellipsométrie

La littérature sur l'ellipsométrie est ample [114, 115], nous ne présentons ici que les notions nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit. L'ellipsométrie est une méthode optique non destructive qui mesure le changement d'état de polarisation d'une lumière après réflexion sur une surface [115].

Le champ électrique d'une onde polarisée peut être décomposé suivant deux axes, un parallèle au plan d'incidence \vec{E}_{ip} et un autre perpendiculaire à ce plan \vec{E}_{is} . La figure 5.3 représente la modification de ce champ électrique après la réflexion d'une onde sur une interface entre deux milieux optiques d'indice n_1 et n_2 . Le substrat défini par l'indice complexe $N_2 = n_2 + jk_2$ (où k_2 est le coefficient d'extinction) est choisi de tel manière que les ondes arrivant à la surface soient réfléchies totalement. Une partie de l'onde incidente polarisée linéairement arrivant à l'interface entre le milieu 1 et l'air est réfléchi et une autre réfractée. L'angle d'incidence et de réfraction sont notés respectivement i_1 et i_2 . Les composantes \vec{E}_{ip} et \vec{E}_{is} deviennent \vec{E}_{rp} et \vec{E}_{rs} au niveau du rayon réfléchi et \vec{E}_{tp} et \vec{E}_{ts} au niveau du rayon transmis. Le milieu 1 génère ainsi une multitude d'ondes réfléchies. L'onde totale réfléchi est le résultat de l'interférence à ondes multiples de toutes les ondes réfléchies successives.

Lorsque la réflexion se fait sur un substrat recouvert de couches minces, des interférences à ondes multiples se créent, ce qui entraîne un changement de la polarisation du faisceau réfléchi, c'est-à-dire que les modules et la différence de phase sont modifiés. Cette modification dépend de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des différents matériaux [114].

La modification du champ électrique peut être caractérisée par deux coefficients de réflectivité décrivant chacun une composante du champ :

- le coefficient de réflectivité r_p pour une polarisation parallèlement au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (5.3)$$

- le coefficient de réflectivité r_s pour une polarisation perpendiculairement au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (5.4)$$

Avec $|r_p|$ et $|r_s|$ les modules respectifs des coefficients complexes r_p et r_s qui représentent la modification de l'amplitude du champ électrique après réflexion et leur phase δ_p et δ_s représentent les retards induits par les réflexions successives aux deux interfaces du milieu 1.

En pratique, l'ellipsomètre mesure le rapport des deux coefficients :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \quad (5.5)$$

Avec $\tan(\psi)$ le rapport des modules $\left| \frac{r_p}{r_s} \right|$, Δ la différence de phase entre les deux composantes du champ électrique réfléchi ($\Delta = \delta_p - \delta_s$).

À partir des mesures des deux coefficients ellipsométriques, on peut remonter aux caractéristiques d'une des couches, épaisseur et indice, si tous les autres paramètres (absorption, indice, épaisseurs) des autres couches sont connus.

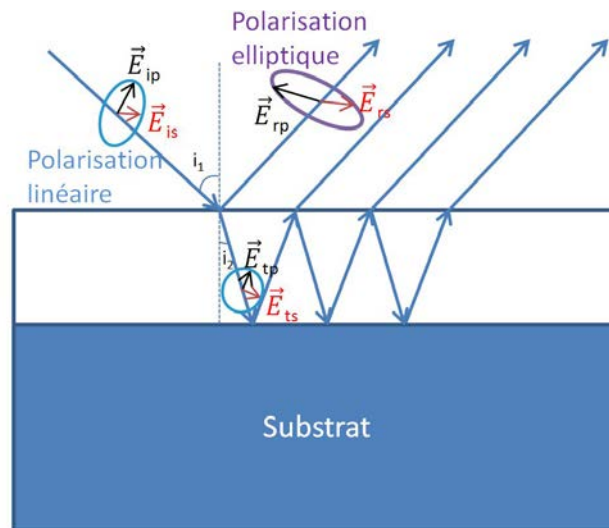


FIGURE 5.3 – Schéma des faisceaux réfléchis et transmis lors de l'analyse ellipsométrique d'une couche mince transparente déposée sur un substrat totalement réfléchissant.

Appareillage

Nous avons travaillé avec l'ellipsomètre « Ellipsometer SE 400 » (SENTECH Instrument GmbH). L'appareil (figure 5.4) est constitué d'une source monochromatique, un polariseur, un compensateur, un analyseur et un détecteur. Le faisceau issu de la source (laser He-Ne, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) passe par le polariseur et le compensateur qui se positionnent de telle manière à obtenir une onde polarisée linéairement et, après la réflexion sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ , l'onde émergente est polarisée elliptiquement. Elle passe alors dans un analyseur puis dans une caméra CCD. L'analyseur est ajusté afin d'éteindre le faisceau réfléchi et l'orientation relative du polariseur et l'analyse permet de déterminer les angles ellipsométriques Δ et ψ .

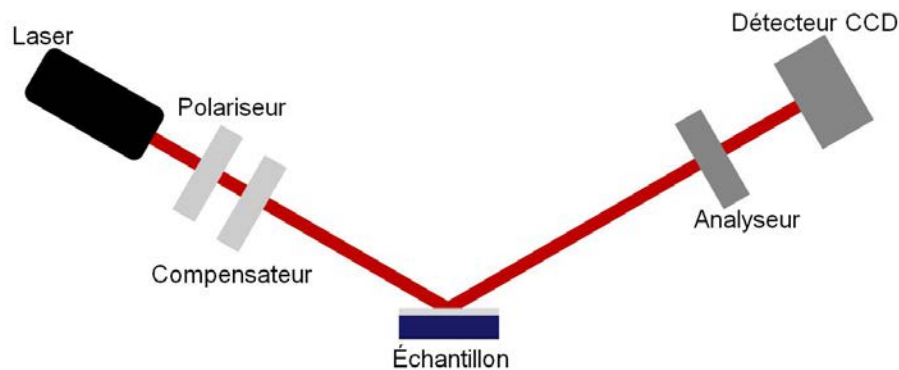


FIGURE 5.4 – Schéma de l'ellipsomètre.

Expérience

Angle de Brewster. Il existe un angle optimal de mesure pour lequel la sensibilité de mesure est maximale. Cet angle est appelé angle de Brewster θ_B et il correspond à l'angle pour lequel le faisceau réfléchi est totalement polarisé dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence ($r_p = 0$) lorsque la réflexion se fait sur un milieu homogène (pas de couche en surface). Ainsi, la différence entre \bar{r}_p et \bar{r}_s est maximale à l'angle de Brewster. Cet angle est exprimé de la manière suivante :

$$\theta = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (5.6)$$

Avec n_1 l'indice du polymère et n_2 l'indice du substrat.

Mesure de l'épaisseur d'une couche mince. Les deux angles ellipsométriques Δ et ψ mesurés dépendent de l'indice optique et de l'épaisseur des couches, et des deux paramètres de mesure, *i.e.* l'angle d'incidence et la longueur d'onde du faisceau incident [114]. Une mesure à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permet donc de déterminer deux paramètres : soit les indices n ou k si l'épaisseur de l'échantillon est connue, soit l'indice n et l'épaisseur de l'échantillon si le coefficient d'extinction est connu.

Dans notre cas, nous voulons déterminer l'épaisseur d'une couche fine, déposée sur une pastille de silicium. Nous travaillons avec une longueur d'onde fixe égale à 632.8 nanomètres. Les mesures se feront donc :

- Pour les premières expériences sur des substrats de silicium (wafers) ($n_{\text{Si}} = 3,857$ et $k_{\text{Si}} = 0,015$), à un angle de 70° .
- Pour la deuxième série de mesures sur les wafers portant un dépôt d'or ($n_{\text{Au}} = 0,197$ et $k_{\text{Au}} = 3,249$), à un angle de 40° .

Les épaisseurs mesurées sur ce substrat au cours des expériences qui seront décrites ci-après sont :

- Une épaisseur de la couche d'oxyde de silice ($n_{\text{SiO}_2} = 1,46$) qui recouvre le wafer. Elle varie de 1,5 à 2,0 nanomètres selon les lots de wafers.
- Une épaisseur de chaînes PP-g-AM greffées ($n_{\text{PP}} = 1,49$) qui varie de 1,5 à 7 nanomètres.

Remarque : l'indice de réfraction de la couche de silice est très proche de celle de PP. Il est parfois plus judicieux de mesurer l'épaisseur globale de ces deux couches en les assimilant à une couche unique, puis de déduire l'épaisseur de la couche de PP en retranchant celle de la couche silice mesurée indépendamment. Nous avons comparé cette méthode à la méthode d'analyse de données en postulant deux couches distinctes, et nous avons observé que les deux méthodes étaient équivalentes.

5.1.3 Infrarouge

L'infrarouge (IR) est l'une des techniques d'analyse moléculaire les plus connues. Elle peut s'effectuer sous toutes les formes d'échantillon : solide, liquide, poudre, film, gaz... Depuis les années 40, elle s'est fortement améliorée notamment au niveau du temps d'obtention d'un spectre grâce à la technique dite à transformée de Fourier. Étant donné que cette technique nous a permis de réaliser une très grande partie de l'étude du dosage des copolymères à l'interface, nous en présentons une description plus détaillée que ce que nous venons de faire pour la technique d'ellipsométrie.

Principe de l'infrarouge

Le domaine spectral de l'IR comprend le proche IR (13000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), le moyen IR (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400 cm^{-1} à 10 cm^{-1}). Le seul domaine étudié dans le cadre de cette thèse est la spectroscopie de moyen IR. L'énergie de ce rayonnement n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques, mais elle permet de modifier l'énergie de vibration des liaisons d'une molécule en réalisant des transitions entre niveaux vibrationnels.

Vibration d'une molécule diatomique. Une molécule diatomique, modélisée par un oscillateur harmonique dans lequel deux masses (les deux atomes) sont liées par un ressort (la liaison chimique), ne peut avoir qu'une façon de vibrer, à savoir le rapprochement et l'éloignement des atomes. Cette vibration s'appelle la vibration de valence. La fréquence de vibration de ce tel oscillateur peut s'écrire de la manière suivante (loi de Hooke) :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

Avec μ la masse réduite, égale à $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (m_i la masse de l'atome i).

L'énergie de vibration de la molécule est donc :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (5.8)$$

Avec v le nombre quantique de vibration. Des transitions entre ces niveaux d'énergie peuvent être produites par des excitations d'énergie multiples de $h\nu_0$.

Cependant, ce modèle simple ne permet pas d'expliquer l'ensemble des phénomènes liés à la vibration des atomes. Par exemple, si la liaison est fortement comprimée, l'énergie augmente plus que ce qui est décrit par la loi de Hooke, et si la liaison est fortement étirée, la force de liaison diminue jusqu'à ce que la molécule se dissocie. On modélise alors de telles molécules par un modèle d'oscillateur anharmonique à plusieurs fréquences de vibration (la fréquence fondamentale et les harmoniques). L'énergie de vibration devient :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e h\nu_0 \quad (5.9)$$

Avec x_e le paramètre d'anharmonicité.

Vibration d'une molécule poly-atomique. Une molécule poly-atomique de N atomes, a $3N - 6$ degrés de liberté de vibration ou $3N - 5$ si elle est linéaire. Même à une fréquence de rayonnement égale à celle de la liaison atomique, toutes les liaisons inter-atomiques n'absorbent pas l'énergie du rayonnement IR. Une asymétrie électrique ou du moins un moment dipolaire est nécessaire, on dit que la molécule est active en IR. Contrairement à une molécule diatomique, la molécule poly-atomique peut présenter plusieurs modes de vibration.

Comme les molécules diatomiques, une molécule poly-atomique peut entrer dans un mode de vibration de valence ou d'élongation (*stretching* en anglais). Ces vibrations de *stretching* impliquent une ou plusieurs variations de longueurs de liaisons, mais les angles de liaison restent constants. L'élongation peut être symétrique ou asymétrique. En plus de ces vibrations de *stretching*, la molécule peut entrer dans une vibration de déformation (*bending* en anglais) où les longueurs de liaison ne varient pas alors que les angles de liaison changent. Deux types de déformation sont distingués. Le premier s'effectue dans le plan de la molécule (vibration par cisaillement (*scissoring* en anglais) avec une modification de l'angle entre les liaisons et vibration par rotation pure (*rocking* en anglais) sans modification de l'angle entre les liaisons) tandis que le deuxième se fait perpendiculaire sur le plan de la molécule (vibration par balancement (*wagging* en anglais) mouvement des liaisons du même côté du plan de la molécule et vibration par torsion (*twisting* en anglais) mouvement des liaisons de chaque côté du plan de la molécule). Tous ces modes de vibrations sont représentés de façon schématique dans la figure 5.5. Chaque vibration de liaison correspond à une fréquence. Même si la fréquence d'absorption de vibration peut être influencée par l'environnement (par conséquent, dans un spectre IR, les pics correspondants à la vibration d'un type de liaison peuvent être légèrement déplacés selon les atomes environnants), cette propriété permet d'identifier à partir des spectres d'absorption du rayonnement incident, la nature chimique des atomes constituant chaque liaison d'une molécule.

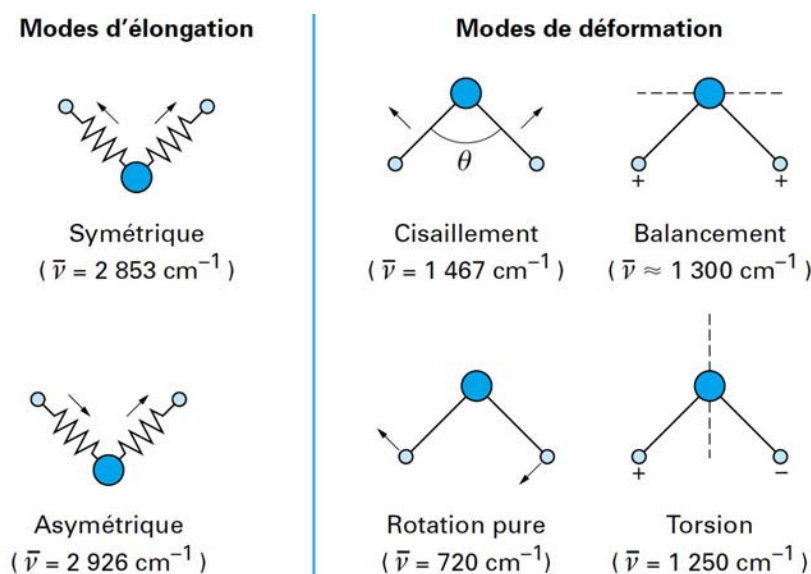


FIGURE 5.5 – Différents modes de vibration d'une molécule de CH_2 [116].

Mouvement de rotation. L'énergie mise en jeu pour provoquer un mouvement de rotation est inférieure à l'énergie nécessaire pour induire un mouvement de vibration. Il n'est donc pas exclu de voir modifier l'état rotationnel d'une molécule lorsqu'elle est soumise à rayonnement IR. Cependant, à l'état liquide ou solide, l'interaction entre les molécules et le rayonnement conduit à des bandes moyennes large : leur spectre reflète majoritairement des vibrations présentes dans la molécule.

Interaction rayonnement-matière. Lorsqu'un échantillon est soumis à un faisceau IR, les molécules peuvent passer d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieure E_2 . En spectroscopie IR, l'énergie de rayonnement est telle que les énergies rotationnelle et vibrationnelle se trouvent modifiées. Les phénomènes liés à ce changement, l'absorption et la diffusion, qui contribuent à l'affaiblissement de l'intensité du faisceau incident et l'émission qui contribue à son augmentation. Nous allons uniquement décrire l'absorption car le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est un spectromètre d'absorption. L'absorption ne pourra s'effectuer si l'énergie $h\nu_0$ véhiculée par l'onde correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux du matériau. La transition de l'électron entre le niveau d'état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieure E_2 a une probabilité non nulle si les règles de sélection sont respectées. Dans ce cas, les photons absorbés ne sont pas transmis, ce qui contribue à une baisse d'énergie du faisceau incident à la longueur d'onde spécifique de cette transition. Le rapport d'intensité du rayonnement transmis I_t sur l'intensité du rayonnement incident I_0 traversant un échantillon homogène d'épaisseur d est donné par l'expression suivante et est appelé transmittance $T(\lambda)$ (loi de Bouguer-Lambert) :

$$T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-Kd) \quad (5.10)$$

Avec K le coefficient d'absorption de l'échantillon qui dépend de la longueur d'onde et qui est homogène à l'inverse d'une longueur. On remarque que plus l'épaisseur d de l'échantillon est élevée ou plus l'opacité de l'échantillon décrit par le coefficient d'absorption K est prononcée, moins la transmittance est grande (donc moins le signal est grand).

La loi de Beer-Lambert est une adaptation de cette loi dans une solution où l'espèce absorbante se trouve à concentration C :

$$T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-KCd) \quad (5.11)$$

Avec K le coefficient d'absorption de l'échantillon et C la concentration de la solution.

Technique de la spectroscopie IR à transformer de Fourier

Historiquement, les spectres étaient obtenus par un spectromètre avec des balayages successifs à différentes longueurs d'onde. Ce mode d'analyse a été délaissé au profit de spectromètres à interféromètre de Michelson par transformée de Fourier beaucoup plus rapides. Nous en détaillons le principe.

L'appareil est capable d'émettre dans une large gamme des longueurs d'onde du domaine spectral. Le faisceau incident traverse un interféromètre, où il est divisé en deux, puis ces faisceaux sont recombinaés pour permettre leur interférence. L'intensité du signal en fonction de la différence de chemin optique entre les faisceaux et la longueur d'onde est mesurée (interférogramme). Cet interférogramme est convertible par la transformation de Fourier en un signal en fonction de la fréquence.

L'interféromètre utilisé est l'interféromètre de Michelson. Il est composé de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est fixe, appelons-le M_f et l'autre est mobile M_m . Une lame semi-réfléchissante est placée à la bissectrice des deux miroirs et au centre du montage. Cette séparatrice est en bromure de potassium recouvert d'un film de germanium, transparent en IR. Un faisceau collimaté provenant d'une source ponctuelle et entrant dans ce dispositif se divise en quatre. En effet, lorsque le faisceau passe par la séparatrice, une partie du faisceau est transmise vers M_m et une autre partie vers M_f . Puis, après réflexion des faisceaux sur les deux miroirs, le faisceau venant de M_m est encore une fois dédoublé, une portion sera transmise vers la source et une autre réfléchi vers le détecteur et une fraction du faisceau venant de M_f est transmis vers le détecteur et une autre réfléchi vers la source (figure 5.6). Si les deux miroirs sont à égale distance, le chemin optique pris par les deux faisceaux est identique, ils sont détectés en phase. Par contre, si le miroir mobile est translaté de $\delta/2$ par rapport

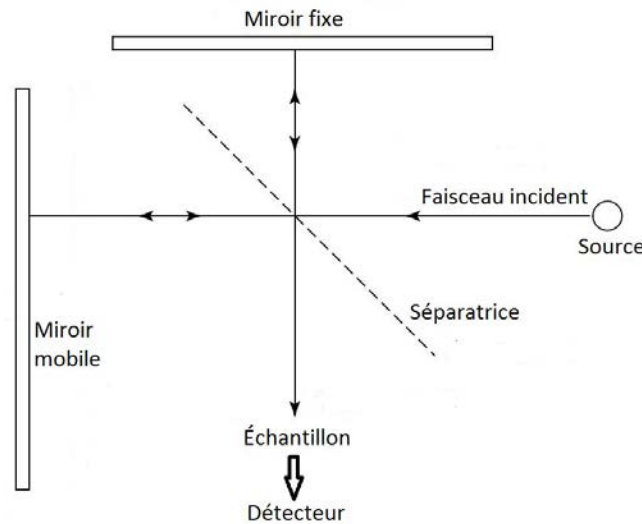


FIGURE 5.6 – Schéma de l'interféromètre Michelson.

à sa position initiale, la différence de chemin optique est de δ . Les faisceaux sont détectés avec un déphasage. L'interférogramme d'une source continue est le suivant :

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (5.12)$$

Avec $B(\nu)$ l'intensité du faisceau à un nombre d'onde particulier ν . Sa transformée de Fourier est l'expression suivante :

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (5.13)$$

Par ce processus, la variation de l'intensité en fonction du nombre d'onde est obtenue grâce à une mesure de la variation de l'intensité du faisceau en fonction de la différence du chemin optique.

Différents modes de détection

Comme déjà évoqué, la réponse est déterminée par la diminution du flux lumineux après le passage dans l'échantillon. Le rayon transmis peut être très faible, comme pour des échantillons opaques auquel cas, il est plus adapté de travailler en réflexion qu'en transmission. Nous avons employé ces deux modes d'analyse dans cette thèse et nous les décrirons de façon plus détaillée dans le paragraphe suivant.

Transmission. La spectroscopie IR en transmission, que nous notons IR-Transmission dans la suite du manuscrit, détermine l'atténuation de l'intensité du faisceau incident mesurée par le faisceau transmis après la traversée de toute l'épaisseur de l'échantillon. Elle nécessite un échantillon transparent, on doit donc adapter l'épaisseur à l'absorption de l'échantillon. À partir de l'équation 5.10, on peut introduire $\tau(\lambda)$, la profondeur optique :

$$\tau(\lambda) = -\ln T(\lambda) = Kd \quad (5.14)$$

On appelle profondeur optique d'un échantillon, l'inverse de KC . Un échantillon d'épaisseur plus grande que $(KC)^{-1}$ sera essentiellement opaque, en d'autres termes, un échantillon d'épaisseur e qui a une transmittance nulle (pas de signal IR-Transmission) peut avoir une transmittance non nulle (signal IR-Transmission) à une épaisseur e' inférieure.

Un exemple de spectre du PP mesuré en transmission est fourni dans la figure 5.7. L'intensité des bandes dépend de la variation du moment dipolaire de la liaison et de la concentration en liaisons actives. Chaque nombre d'onde de pic correspond à une vibration particulière de la molécule.

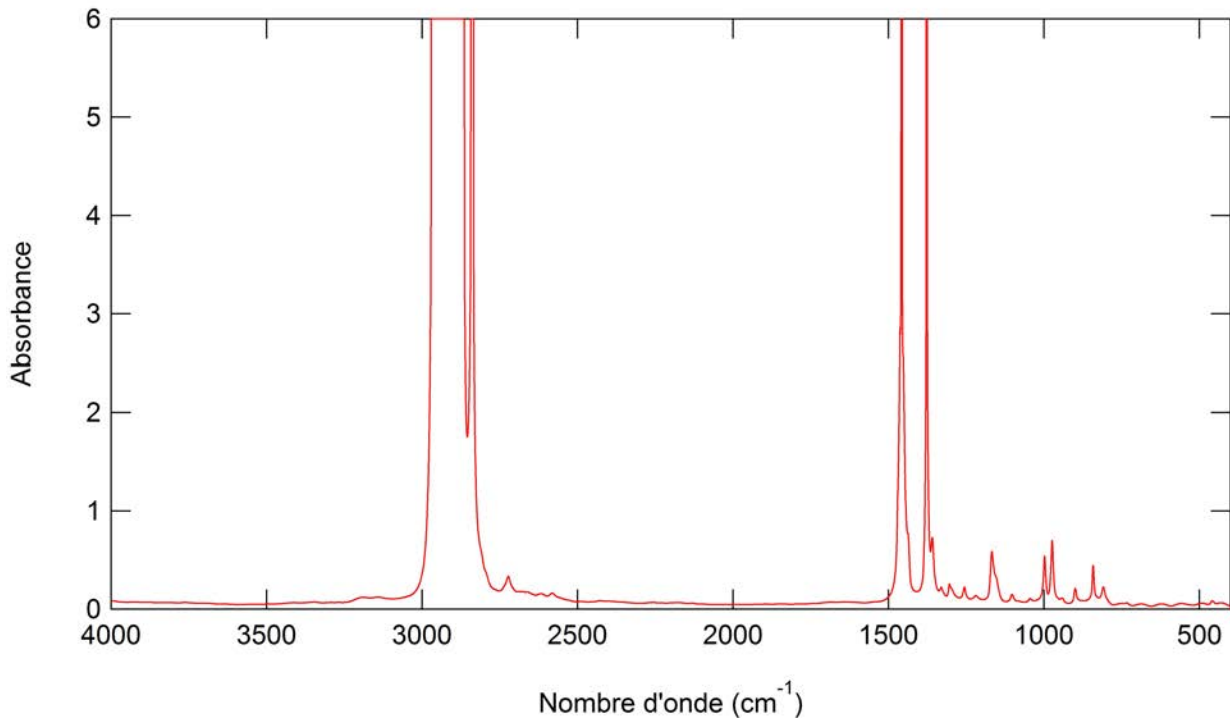


FIGURE 5.7 – Spectre de IR-transmission du PP.

Dans la suite du manuscrit, nous indexerons les pics d'absorption par les vibrations caractéristiques correspondantes.

Remarque : les pics entre 3000 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} et ceux aux alentours de 1468 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} sont saturés sur le spectre de la figure 5.7. Le nombre de liaisons qui vibrent à ces nombres d'onde est assez élevé pour que l'échantillon soit opaque à ces longueurs d'onde.

Attenuated total reflection (ATR). Un faisceau IR arrive sur l'échantillon à un angle d'incidence supérieur à l'angle critique θ_c de réflexion totale par rapport à la normale (figure 5.8). Le sinus de cet angle critique est égal au rapport de l'indice de réfraction du cristal utilisé en ATR sur celui du matériau. Dans cette thèse, deux types de matériaux sont utilisés : le diamant et le germanium. Lors de la réflexion totale, de l'énergie électromagnétique pénètre dans le milieu interdit sous forme d'une onde évanescente dont l'intensité diminue de manière exponentielle lorsqu'on s'éloigne perpendiculairement à la surface. Lorsqu'un film (ou un liquide) est placé au contact du cristal, l'interaction entre l'onde évanescente et le film peut donner lieu à une absorption. Il existe des spectromètres IR ATR par un simple passage comme décrits dans la figure 5.9 où uniquement une réflexion est faite (cette configuration a été utilisée dans cette thèse) et des spectromètres IR ATR à passage multiple comme décrit dans la figure 5.10 où plusieurs réflexions sont effectuées (jusqu'à neuf réflexions). Ce type de mesure en ATR sera dorénavant notée IR-ATR.

La profondeur de pénétration d_P de l'onde évanescente est fonction de la longueur d'onde λ , de l'indice de réfraction du matériau n_1 , de l'indice de réfraction du cristal n_2 et de l'angle d'incidence θ du faisceau IR :

$$d_P = \frac{\lambda}{n_1 \left(2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2} \right)} \quad (5.15)$$

Les premières expériences en IR-ATR (sur des wafers, voir ci-après) ont été faites à l'aide d'un cristal de germanium ($n = 3,24$) avec des angles d'incidence variables de 60° à 65° . La profondeur de pénétration est donc au maximum de $3,3\ \mu\text{m}$.

Les expériences suivantes en IR-ATR (sur des films) ont été faites à l'aide d'un cristal de diamant ($n = 2,41$) avec un angle fixe à 45° . La profondeur de pénétration est alors au maximum de $4,7\ \mu\text{m}$.

On voit l'importance de la maîtrise de la profondeur de pénétration sur le dosage quantitatif des

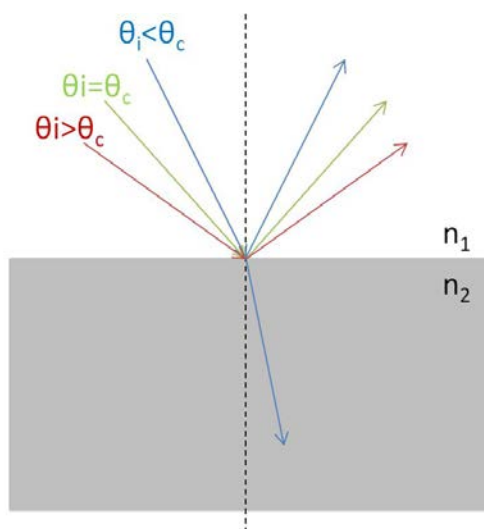
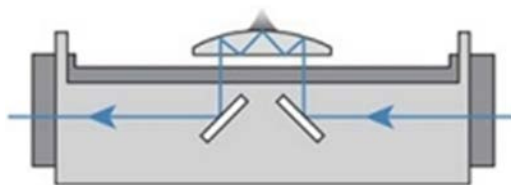
FIGURE 5.8 – Réflexion totale à partir de l'angle d'incidence critique θ_C .

FIGURE 5.9 – ATR simple réflexion.

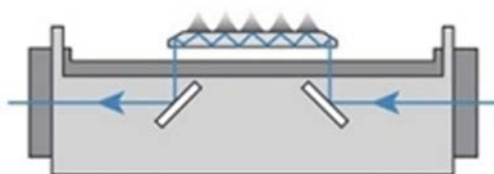


FIGURE 5.10 – ATR multi-réflexions.

copolymères à l'interface. La manière de placer l'échantillon sur le compartiment d'ATR et la rugosité de surface peuvent fortement influencer l'intensité des pics obtenue en IR-ATR.

Un exemple de spectre d'un film de PP de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur mesuré en IR-ATR est fourni dans la figure 5.11. Comme en IR-Transmission, l'intensité des bandes dépend de la variation du moment dipolaire de la liaison et de la concentration des liaisons actives. À chaque nombre d'onde, correspond une vibration particulière de la molécule, non indexés ici.

Remarque : l'épaisseur faible sondée en IR-ATR est largement insuffisante pour saturer le signal d'absorption, contrairement à ce qui a été observé dans la figure 5.7.

La technique de mesure en IR-transmission (mesure en volume) et celle en IR-ATR (mesure de surface) ont toutes les deux des avantages et des inconvénients qui leur sont propres, ils sont résumés dans le tableau 5.1. Dans cette thèse, nous avons essayé de tirer profit de chaque mode pour mener à bien l'étude des copolymères à l'interface. Comme nous pouvons le voir dans le tableau, le mode ATR a l'avantage de sonder une proportion de copolymères par rapport au volume plus élevée qu'en transmission. Cette méthode va donc nous servir à repérer les pics correspondants aux copolymères, et puisqu'il est difficile de maîtriser précisément l'épaisseur d'analyse, nous utiliserons ce mode de détection uniquement pour une analyse qualitative. Pour passer au dosage quantitatif, le mode utilisé est le mode en IR-transmission car l'épaisseur analysée est maîtrisée puisque le rayonnement IR éclaire la totalité de l'échantillon. Cependant, le rapport du volume de copolymères sur le volume de la matrice est très faible, ce qui rend plus délicate la détection des bandes correspondant aux vibrations des liaisons des copolymères à l'interface. Nous allons voir, dans la suite du manuscrit, comment nous avons surmonté cette difficulté en essayant d'empiler les interfaces.

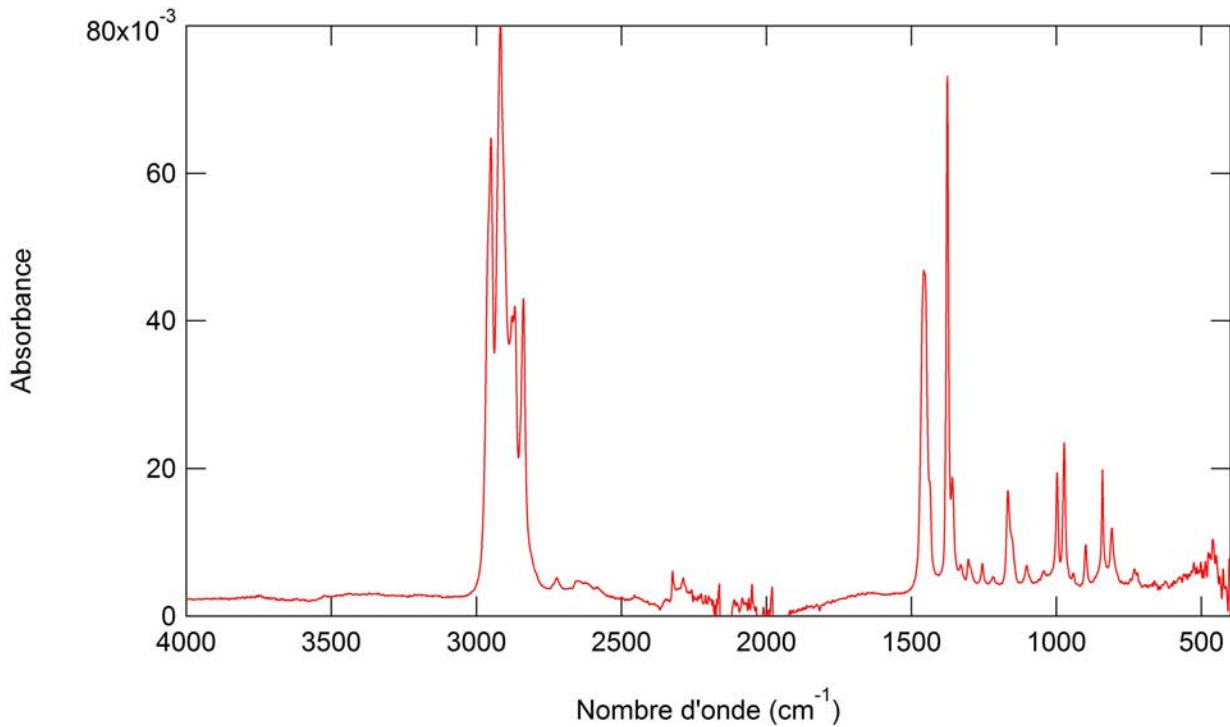


FIGURE 5.11 – Spectre IR-ATR du PP.

	Transmission	ATR
Avantages	Méthode classique (littérature ample) Épaisseur analysée contrôlée	Proportion copolymères/volume sondée plus élevée
Inconvénients	Les échantillons doivent être transparents	Épaisseur analysée non contrôlée

TABLE 5.1 – Avantages et inconvénients des modes de mesure en IR-transmission et en IR-ATR.

Nous allons maintenant expliciter les étapes qui ont convergé vers une technique fiable de dosage de copolymères à l'interface.

Les parties suivantes décrivent deux premières tentatives de dosage des copolymères PA6-PP-g-AM et EVOH-PP-g-AM à partir de greffage sur des surfaces modèles visant à imiter le polymère (PA6 ou EVOH selon les cas) mis au contact du liant.

5.2 Première tentative de dosage des couches de liants greffés sur des wafers de silicium et analyse de l'épaisseur

Lors de l'étude d'adhésion et notamment de l'étude de la nature et de l'orientation des phases cristallines sur des assemblages liant/PA6 des précédents doctorants du groupe, l'équipe s'est constituée un savoir-faire sur l'élaboration de films minces de PP ou de PA6 d'épaisseurs reproductibles sur des wafers de silicium [32, 35]. Malgré la difficulté de fabrication évidente, la première tentative de dosage des copolymères à l'interface a été inspirée de cette expérience.

5.2.1 Principe de l'expérience

Le principe de cette expérience est de créer des groupes fonctionnels amine ou alcool sur une surface de wafer de silicium, en nombre maîtrisé puis de réaliser la réaction de greffage entre ces fonctions et les fonctions anhydride maléique du liant. Pour cela, un assemblage film de liant de 50 μm d'épaisseur déposé sur cette surface tapissée d'un de ces groupements (OH ou NH_2) est chauffé pendant un temps défini, à une température précise. Les chaînes de PP-g-AM contenues dans le liant peuvent ainsi migrer à la surface et permettre la réaction chimique entre l'anhydride maléique et les groupements amine

ou alcool présents à la surface. Plus le temps de réaction est long, c'est-à-dire plus le temps de recuit est long, plus le nombre de chaînes greffées par unité de surface est grand. Une fois ce greffage réalisé, les chaînes de PP-g-AM non greffées ainsi que la matrice PP contenues dans le liant sont dissoutes et l'épaisseur du film du liant résiduel, constitué de chaînes de PP-g-AM greffées est mesurée par ellipsométrie afin de remonter à la densité de greffage. Comme déjà énoncé dans le premier chapitre, le volume occupé par les monomères d'une chaîne gaussienne est de Na^3 , la relation entre la densité de copolymère à l'interface, en nombre de chaînes par nanomètre carré et l'épaisseur h de la couche de PP-g-AM est la suivante :

$$\Sigma = \frac{h}{Na^3} \quad (5.16)$$

Ce calcul s'applique pour une couche d'épaisseur homogène, soit pour des chaînes de PP-g-AM greffées et collapsées à la surface du wafer qui commencent à s'interpénétrer. La longueur du monomère a est estimée à $a = 10 \text{ \AA}$ [52]. Quant au nombre de liaisons N entre monomères, il est calculé à partir de la valeur moyenne de la masse molaire moyenne M_n de la chaîne.

5.2.2 Wafers terminés OH et NH₂

Expérience 1

Pour imiter les fonctions alcool de l'EVOH, les wafers de silicium monocristallin d'orientation $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ (Si-Mat) sont utilisés après une étape de nettoyage par UV/ozone pendant une heure. Les wafers sont recouverts naturellement d'une fine monocouche de silice d'environ 2 nm (figure 5.12). Pour générer les fonctions amine mimiquant le PA6, un traitement supplémentaire doit être réalisé : le greffage d'une couche de silane aminé.

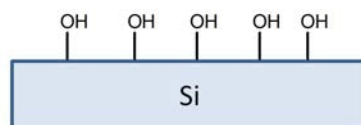


FIGURE 5.12 – Schéma d'un wafer de silicium.

Le protocole de greffage de l'amino-silane 3-aminopropyltriéthoxysilane ($(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$) (Sigma Aldrich, pureté supérieure à 98 %) ou APS est décrit par F. Kalb et C. Laurens [52, 35]. Une plaquette de 50 mm de diamètre est placée dans une solution de dix gouttes de silane diluées dans 10 mL de toluène, pendant 15 min. Elle est ensuite rincée au toluène et à l'éthanol avant d'être séchée à l'azote. Puis, elle est chauffée à 90 °C dans une étuve pendant 12 min pour faciliter le greffage et l'élimination de l'eau. Enfin, elle est de nouveau rincée au toluène et à l'éthanol à la sortie de l'étuve et séchée à l'azote. À la fin du protocole, les wafers sont recouverts d'une couche de silane de 6 à 9 Å d'épaisseur. La figure 5.13 représente un schéma de wafer silané par l'APS.

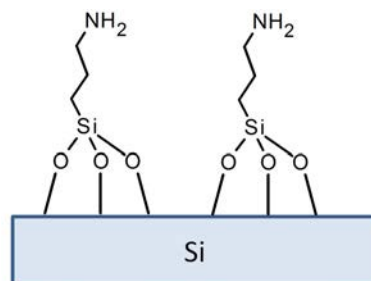


FIGURE 5.13 – Schéma d'un wafer silané par l'APS.

Pour réaliser les greffages chimiques entre les fonctions OH ou les fonctions NH₂ fraîchement élaborées à la surface du wafer et l'anhydride maléique du liant, la plaquette de 50 mm de diamètre a été coupée en six pour les wafers d'orientation $\langle 111 \rangle$ ou quatre pour les wafers d'orientation $\langle 100 \rangle$. À l'aide d'une sole stabilisée dans une étuve à la température voulue (200 °C ou 235 °C), un film de liant de 50 μm posé sur la plaquette est porté à température pendant un temps de 5 secondes à

10 minutes. Ainsi, les chaînes de PP-g-AM ont une mobilité assez élevée pour aller à la rencontre des fonctions antagonistes et réaliser le greffage chimique. Le temps de recuit correspond au temps ouvert à la réaction de greffage, c'est-à-dire à la durée pendant laquelle le film de liant est fondu. D'après des mesures directes de la cinétique de montée en température, la température du système passe de la température ambiante à 142 °C en moins de deux secondes. Lorsque le recuit est supérieur à la minute, un vide partiel est exercé, pour éviter autant que possible l'oxydation du PP.

Une fois la réaction de greffage réalisée, la majorité de chaînes de PP-g-AM présentes et la matrice servant à diluer le PP-g-AM ne sont pas impliquées dans la réaction de greffage et restent à la surface du wafer. Elles doivent être débarrassées de manière à ne pas effectuer un surgreffage. Elles sont dissoutes en plongeant les wafers plusieurs fois dans un bain de xylène bouillant (environ 140°C). Le premier est un rinçage grossier, c'est-à-dire à l'aide d'une pince à wafer, nous avons agité manuellement la plaquette dans un bécher de xylène bouillant pendant quelques secondes. Les autres rinçages sont un bain de xylène bouillant pendant 15 min dans un ballon à reflux préalablement rempli d'argon afin d'éviter l'oxydation du PP [35].

L'épaisseur du film résiduel, constitué des chaînes greffées est alors mesurée par ellipsométrie et moyennée sur sept régions d'un échantillon.

Nous exposons ici uniquement les résultats sur les wafers OH mais ceux sur couche terminée NH₂ montrent la même tendance.

Résultats 1

Les épaisseurs mesurées sont de 4,2 à 5,6 nm sans corrélation avec le temps de recuit ni la température de recuit. Nous voyons donc qu'une couche de liant est bien déposée sur le wafer mais l'aspect aléatoire des valeurs d'épaisseur nous pousse à nous poser plusieurs questions :

- Toutes les chaînes de PP non greffées sont-elles réellement dissoutes dans la procédure de dissolution proposée ?
- Dégradons-nous les chaînes de PP lors du recuit ?
- Dégradons-nous les chaînes de PP lors de la dissolution ?
- Étant donné que le wafer est une surface hautement énergétique, polluons-nous la surface avant le processus de greffage ?
- Quel est le rôle du solvant ?

Nous avons tenté de répondre à quelques-unes de ces questions en réalisant les deux contre expériences décrites dans les paragraphes suivants.

Expérience 2

Cette série d'expériences est semblable à celle de l'expérience 1, mais au lieu d'un recuit de l'assemblage wafer (terminé OH ou NH₂)/liant, le liant est remplacé par un film de PP pur (sans fonction anhydride maléique).

Résultats 2

Les résultats de cette série de mesures donnent des épaisseurs de PP à la surface des wafers terminés OH ou NH₂ du même ordre de grandeur que dans l'expérience 1 et ces épaisseurs semblent, elles aussi indépendantes du temps et de la température de recuit.

Expérience 3

Les surfaces de wafer ont été préparées de la même manière que dans l'expérience 1. Cette fois, sans recuire de film sur la surface de la plaquette de silicium, le wafer a été plongé directement dans le xylène bouillant pendant vingtaine de minutes.

Résultats 3

On observe une couche résiduelle au-dessus du wafer. En conservant pour l'analyse des données ellipsométriques (la configuration suivante : substrat wafer, couche de SiO₂ et couche résiduelle ayant

le même indice de réfraction que le PP, c'est-à-dire 1,49), on obtient pour cette couches une épaisseur de 1,5 nm. Cette épaisseur, même non négligeable, reste nettement inférieure aux épaisseurs de la couche résiduelle mesurée dans les expériences 1 et 2. Nous pouvons donc conclure que les couches observées dans les expériences 1 et 2 ne provenaient pas du xylène.

5.2.3 Conclusions partielles

D'après ces séries d'expériences, nous pouvons dire que même si le xylène peut jouer un rôle non négligeable, cette couche résiduelle obtenue dans les expérience 1 et 2 provient de manière significative de l'adsorption des chaînes de PP sur le wafer, couche adsorbée qui n'est pas désorbée par la méthode de dissolution utilisée. Malheureusement, il n'est pas possible d'augmenter le temps de dissolution, car la durée de dissolution est limitée par l'oxydation du PP et cette oxydation est d'autant plus facile que la température du bain de xylène est élevée. Un contact prolongé au xylène ne peut donc être envisagé car il favoriserait la dégradation du PP et quant à sa température, elle est limitée par l'ébullition.

Une manière de s'affranchir de l'adsorption du PP sur le wafer de silicium est de réaliser un traitement de surface afin de diminuer les interactions favorables entre les chaînes carbonées du PP et l'oxyde de silicium. La silanisation du wafer par un silane contenant une longue chaîne carbonée a été réalisée mais, pour la surface NH_2 , l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée du silane terminé NH_2 n'a pas été effectuée.

5.2.4 Wafers silanisés

Expérience

Il s'agit de tapisser la plaquette de silicium, au moins de manière partielle, de trichloro(octadecyl)-silane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ (OTS) (figure 5.14). Avant la silanisation du wafer par le même protocole que la silanisation de l'amino-silane, l'OTS (Sigma Aldrich de pureté supérieure ou 90 %) a été distillé. Plus le temps d'immersion du wafer dans la solution de 10 gouttes d'OTS dans 10 mL toluène est grand, plus le temps ouvert à la réaction de greffage de l'OTS sur le wafer est long et plus l'épaisseur de l'OTS est élevée. Cette augmentation sature à une épaisseur seuil correspondant à la densité de greffage à saturation. Nous avons fait varier le temps de réaction d'une minute à quinze minutes. Les épaisseurs de l'OTS varient de 0,8 à 2,7 nm dans ce cas. Les réactions de greffage entre le liant (ou d'adsorption avec le PP) et le wafer silanisé ainsi que sa dissolution ont été alors conduites sur ces surfaces silanisés de la même manière que précédemment.

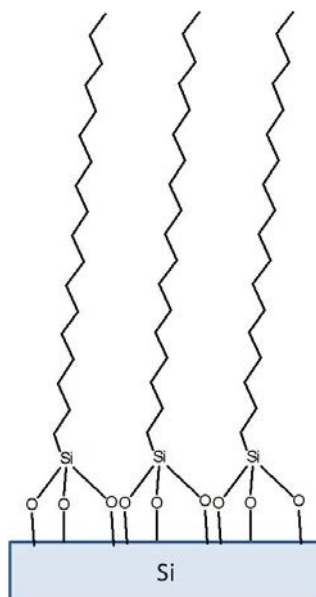


FIGURE 5.14 – Schéma de la surface de wafer silané par l'OTS.

Résultats

Les résultats présentés dans la figure 5.15 sont obtenus pour des temps (aléatoires) de recuits entre 10 s et 10 min et après dissolution de l'excédant de PP ou de liant après réaction de greffage.

D'après la figure 5.15, l'épaisseur de la couche de PP diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche auto-assemblée d'OTS et s'annule à partir de 2 nm d'OTS. L'incertitude et l'inhomogénéité de greffage de l'OTS ne nous permettent pas de conclure sur la tendance de la courbe entre 0,8 nm et 2 nm d'épaisseur d'OTS, néanmoins, il est clair que le passage entre adsorption/désorption (points bleus) est très abrupt et se situe aux alentours de 2 nm d'OTS. Malheureusement, le liant semble suivre la même tendance que le PP sans changement flagrant des valeurs d'épaisseur de liant par rapport au PP pur, et indépendamment du temps et de la température de recuit.

Deux cas se présentent pour cette expérience de greffage sur les wafers traités. Soit l'épaisseur de l'OTS sur le wafer est assez élevée et dans ce cas, aucune épaisseur de PP ou de liant n'est détectée, soit l'épaisseur de l'OTS est assez faible auquel cas, une épaisseur résiduelle comprise entre 2,5 nm et 5,8 nm est mesurée pour le PP ou le liant. Les surfaces sont créées de telle sorte que les surfaces désorbent le PP et les chaînes de PP-g-AM ne se greffent pas ou bien les surfaces sont propices à l'adsorption et la dissociation entre l'adsorption et le greffage ne peut se faire.

Enfin, des wafers de silicium traités à l'OTS et ayant des épaisseurs entre 1,1 nm et 2,3 nm d'OTS ont été plongés dans un ballon de xylène bouillant à reflux pendant 10 minutes. À la sortie, aucune épaisseur résiduelle n'a été mesurée, ce qui écarte l'hypothèse d'une absorption d'impureté sur le wafer.

À partir des derniers résultats, l'une des pistes d'approche directe serait alors d'exploiter la région entre 1 et 2 nm d'OTS et en comparant l'épaisseur après réaction du liant à celle du PP résiduel pour espérer découpler l'effet du greffage de l'effet de l'adsorption. Malheureusement, la reproductibilité de la couche auto-assemblée d'OTS qui dépend grandement du taux d'humidité dans l'air [117] rend ce travail très délicat. Il existe dans la littérature, plusieurs travaux sur l'optimisation de la fabrication de couche auto-assemblée de plusieurs types de silane [117, 118, 119]. Dans notre cas, nous cherchons à fabriquer une couche de silane imparfaite qui permettrait d'avoir assez de fonctions OH à la surface du wafer pour le greffage de chaînes de PP maléisées, en laissant une quantité de silanes suffisante pour empêcher l'adsorption du PP. Trouver la bonne concentration d'OTS (si elle existe) risquait d'être long. Nous n'avons donc pas poursuivi cette piste. Une autre solution est de réduire la longueur de la chaîne carbonée du silane afin que les têtes chercheuses de l'anhydride maléique puissent trouver les fonctions OH du wafer tout en évitant l'adsorption du PP. Des essais ont été effectués avec le trichlorododecylsilane (Sigma Aldrich, pureté supérieure à 95 %) qui contient 13 carbones au lieu de 18. De nouveau, la bonne concentration en silane qui donne un greffage et bloquant l'adsorption n'a pas été trouvé.

5.2.5 Wafers d'or

Nous avons alors essayé de changer des fonctions réactionnelles du wafer en passant par le système thiol/or connu pour conduire plus facilement à des couches auto-assemblées fonctionnelles que les couches silanisées. Une couche d'or est déposée par évaporation sur un wafer de silicium, et on vient greffer les alcanes-thiol. De cette manière, les fonctions OH provenant du thiol se trouvent à la surface et ne sont pas cachées par les chaînes carbonées contrairement aux expériences précédentes. Les avantages de cette méthode par rapport aux silanisations sont une fabrication facile des couches auto-assemblées et une manipulation reproductible. Nous avons utilisé des thiols terminés OH (6-Mercapto-1-hexanol de 98 % de pureté acheté chez Sigma Aldrich) mélangés aux thiols terminés CH₃ (1-heptanethiol de 99 % de pureté acheté chez Sigma Aldrich) de même longueur que les thiols terminés OH afin de contrôler la densité d'OH en surface. La figure 5.16 représente un schéma du wafer d'or fonctionnalisé par le mélange des deux thiols. Cette alternative ne s'est pas conclue positivement car elle nous laisse de nouveau sur le problème de dissociation entre l'adsorption et le greffage.

Ce travail qui s'est avéré très ardu nous a poussé à réfléchir à une autre méthode de détection/dosage des chaînes greffées.

La distinction des chaînes adsorbées et greffées ne pouvant pas être faite par une simple mesure d'épaisseur, la seule manière fiable est alors de sonder directement la nature des liaisons chimiques présentes sur les chaînes greffées.

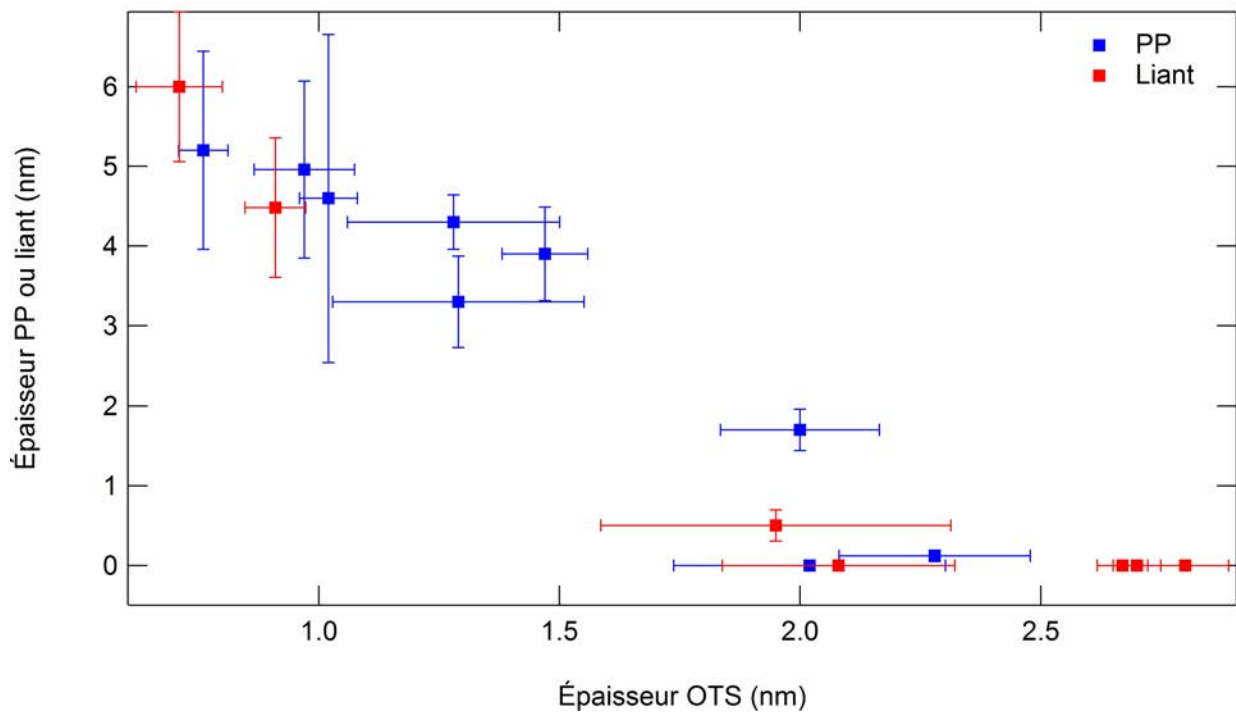


FIGURE 5.15 – Comparaison de la couche adsorbée par le PP en bleu et de la couche adsorbée/greffée par le liant en rouge.

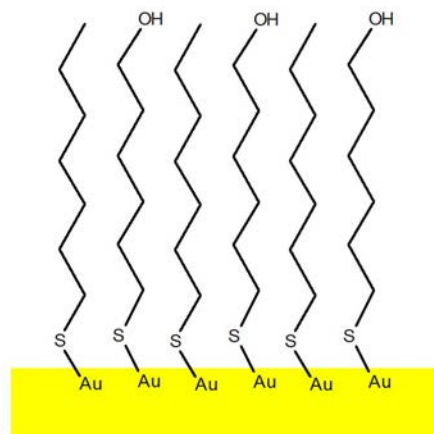


FIGURE 5.16 – Représentation des surfaces d'or traitées avec du 9-Mercapto-1-hexanol et du 1-heptanethiol.

En effet, les chaînes PP-g-AM sont liées par de faibles liaisons lorsqu'elles sont adsorbées à la surface alors qu'elles sont liées par liaison covalente dans la mesure où elles sont greffées sur les fonctions OH. L'infrarouge est alors un bon candidat quant à la discrimination de ces deux cas de figure puisque comme expliqué précédemment, la vibration d'une liaison absorbe à une fréquence spécifique qui dépend de la nature chimique des atomes impliqués dans la liaison.

5.3 Deuxième tentative de dosage des couches de liants greffés sur des wafers de silicium et analyse en IR

Nous avons vu que l'inconvénient de la technique de dosage par simple mesure de l'épaisseur par ellipsométrie est sa non-sélectivité, et bien sûr la forte sensibilité aux impuretés pour une couche d'environ un nanomètre. La couche d'impureté, la couche de PP adsorbée ainsi que la couche de PP-g-AM greffée sont mesurée simultanément. Le principe de l'IR, comme expliqué ci-dessus, est l'excitation

des liaisons d'une molécule causant une vibration de valence ou une déformation qui est traduite par une réponse sur l'absorbance à un nombre d'onde spécifique. De cette manière, il est possible d'espérer découpler la contribution des chaînes greffées de celle des chaînes adsorbées. La réaction des chaînes de PP-g-AM greffées sur les fonctions hydroxyle du wafer crée une fonction acide carboxylique et une fonction ester. Pour les chaînes PP-g-AM réagissant sur les fonctions NH_2 du wafer amino-terminé, il se crée une fonction imide. Les figures 5.1 et 5.29 rappellent ces deux différentes réactions entre ces groupements. Évidemment, les liaisons carbone-carbone des chaînes greffées et des chaînes adsorbées absorbent à la même longueur d'onde, nous ne pouvons donc pas nous concentrer sur le domaine spectral dans lequel ces liaisons absorbent.

Préparation des wafers

La préparation des plaquettes de silicium est la même que décrite dans le paragraphe « expérience 1 ».

Afin de maximiser les chances de détection de la fonction acide carboxylique/ester ou de la fonction imide, des films de concentré C-3a et C-1b sont utilisés (voir chapitre 2). Après l'étape de recuit puis de dissolution réalisées, les assemblages ont été passés en IR-ATR avec une pointe de Germanium.

Résultats

Nous décrivons uniquement l'étude sur les wafers terminés OH. Les spectres IR-ATR issus de chaque étape sont reportés dans la figure 5.17. Ils ont été volontairement décalés les uns des autres pour une meilleure visibilité des pics.

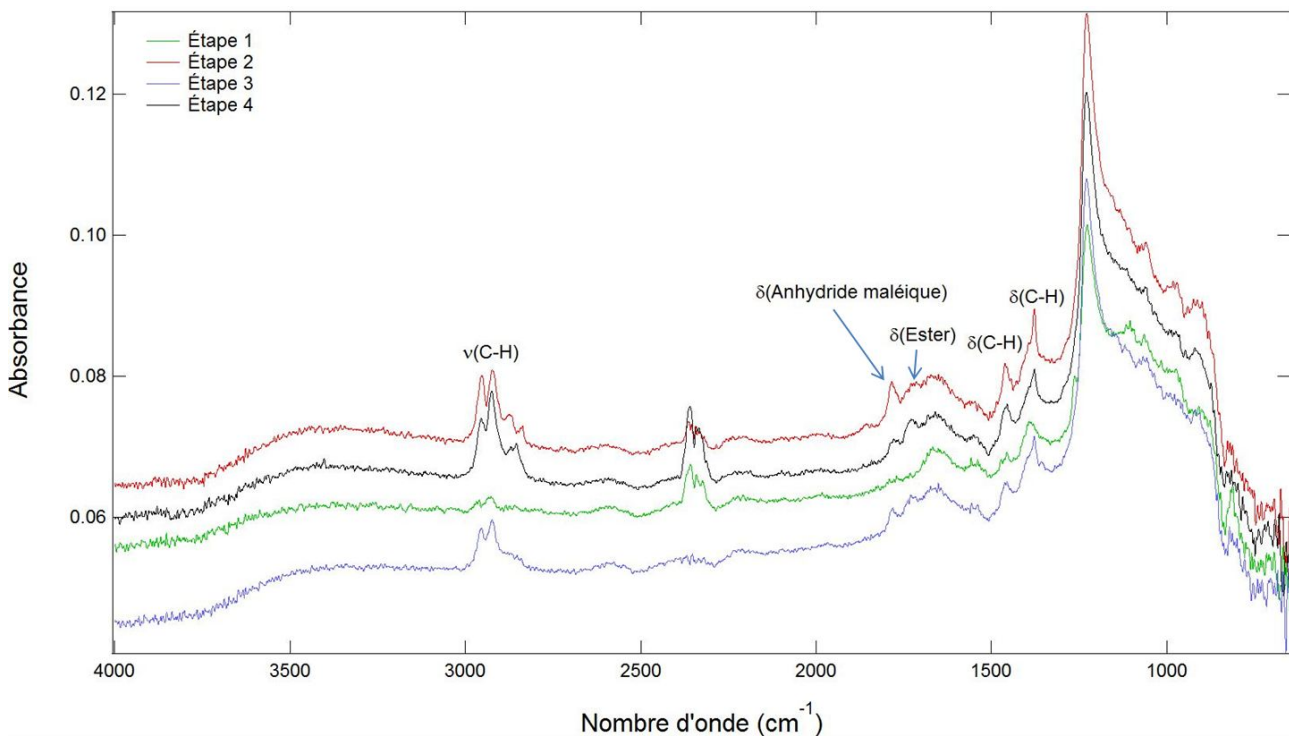


FIGURE 5.17 – Comparaison des spectres IR-ATR des différentes étapes de traitement sur wafer de silicium : en vert, après l'étape 1, en rouge, après l'étape 2, en bleu, après l'étape 3 et en noir, après l'étape 4.

Ces spectres ont été obtenus avec les paramètres d'acquisition suivants :

- Le balayage est au nombre de 700. Ce nombre de balayages peut paraître élevé, mais il est indispensable pour extraire le signal du bruit, le signal étant intrinsèquement faible, vu le très petit nombre de liaisons de surface engagées.
- La résolution est de 4 cm^{-1} .
- Le gain est de 8.

Les étapes de l'étude sont les suivantes :

- Le wafer a été nettoyé à l'UV/Ozone pendant une heure et passé à l'IR-ATR (spectre vert), nous appellerons cette étape, l'étape 1. C'est l'enregistrement IR-ATR de la référence.
- Sur ce même wafer, un film de C-3a de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur a été déposé et recuit dans un four pendant 2 min 30 à 235°C . Le wafer surmonté par le film est plongé est un bain de xylène bouillant pendant 1 minute avec une agitation manuelle (spectre rouge). Nous appellerons cette étape, l'étape 2.
- Ce wafer est de nouveau plongé dans un bain de xylène bouillant, mais cette fois pendant 10 min sous argon. Le ballon dans lequel est placé le wafer est préalablement rempli d'argon et placé sous reflux (spectre bleu). Nous appellerons cette étape, l'étape 3.
- Enfin, la dernière étape a été répétée (spectre noir). Nous appellerons cette étape, l'étape 4.

Les pics entre $1300\ \text{cm}^{-1}$ et $680\ \text{cm}^{-1}$ ne sont pas étudiés car l'absorbance de cette région est principalement liée au wafer. Quant aux pics entre $2330\ \text{cm}^{-1}$ et $2360\ \text{cm}^{-1}$ sont ceux de l'air, et ils dépendent fortement de la qualité de l'air au moment de la mesure. Enfin, les déformations O-H à $1660\ \text{cm}^{-1}$ ne sont pas non plus prises en compte car elles dépendent de l'hygrométrie du jour.

Nous remarquons d'abord la présence de pics caractéristiques des vibrations des liaisons C-H entre $2950\ \text{cm}^{-1}$ et $2835\ \text{cm}^{-1}$, celui à $1455\ \text{cm}^{-1}$ et à $1378\ \text{cm}^{-1}$. Le pic d'absorbance du carbonyle C=O de l'anhydride maléique à $1784\ \text{cm}^{-1}$ et celui du carbonyle C=O de l'ester à $1728\ \text{cm}^{-1}$ peuvent aussi être observés.

Pour l'interprétation de ces mesures, nous nous concentrons tout d'abord sur trois pics correspondants aux vibrations C-H. La manière de déterminer les hauteurs de ces pics ainsi que les lignes de base sont résumés dans les figures 5.18, 5.19 et 5.20. La référence 1 désigne le pic à $2925\ \text{cm}^{-1}$ avec une ligne de base formée par les points à $3021\ \text{cm}^{-1}$ et à $2807\ \text{cm}^{-1}$, la référence 2 désigne le pic à $1455\ \text{cm}^{-1}$ avec une ligne de base formée par les points $1509\ \text{cm}^{-1}$ et $1320\ \text{cm}^{-1}$ et la référence 3 correspondant au pic $1378\ \text{cm}^{-1}$ dont la ligne de base est formée par les mêmes points que le précédent pic.

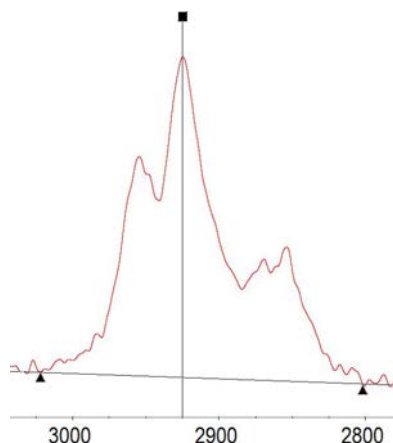


FIGURE 5.18 – Détermination de la hauteur du pic à $2955\ \text{cm}^{-1}$ référencé 1 et de sa ligne de base (exemple du spectre de l'étape 4).

Les hauteurs des pics correspondants aux vibrations du C-H sont relevées et présentées dans la figure 5.21. Dès la sortie de la plaquette de silicium de l'UV/ozone, une petite couche d'impuretés représentée par des pics correspondants aux vibrations de la liaison C-H est détectée (points bleus). Après la réaction du wafer avec le film de C-3a, ces chaînes carbonées s'adsorbent et/ou se greffent au wafer, et les hauteurs des pics de C-H issues de l'étape 2, 3 et 4 sont logiquement plus élevées que celle venant de l'étape 1. En revanche, le nombre de liaisons C-H devrait diminuer avec le nombre de bains de xylène bouillant car le film C-3a est soluble dans ce solvant. Or, ce n'est pas ce qui est observé : l'intensité du pic correspondant à C-H ne diminue pas entre l'étape 2, 3 et 4.

D'autre part, de la même façon, le pic provenant de l'anhydride maléique ($1784\ \text{cm}^{-1}$ avec une ligne de base formée entre $1888\ \text{cm}^{-1}$ et $1512\ \text{cm}^{-1}$) devrait diminuer à partir de la deuxième étape tandis que celui émanant de l'ester ($1728\ \text{cm}^{-1}$ avec une ligne de base formée entre $1753\ \text{cm}^{-1}$ et $1710\ \text{cm}^{-1}$) devrait rester constant. Le premier effet est bien vérifié alors que le second ne l'est pas (tableau 5.2). Il est possible de supposer que ce dernier effet peut provenir de l'imprécision de la mesure en IR-ATR liée à la difficulté de contrôler de manière rigoureuse le couplage faisceau/échantillon et donc la

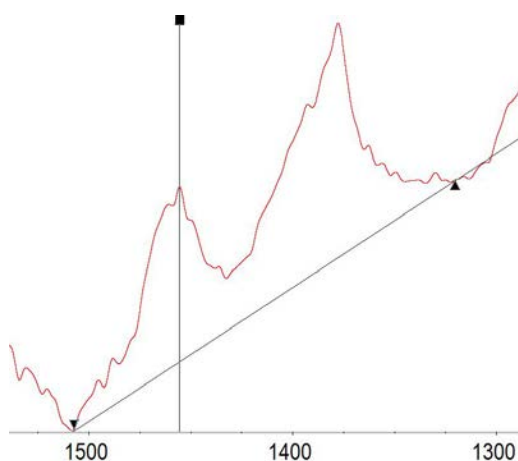


FIGURE 5.19 – Détermination de la hauteur du pic à 1455 cm^{-1} référencé 2 et de sa ligne de base (exemple du spectre de l'étape 2).

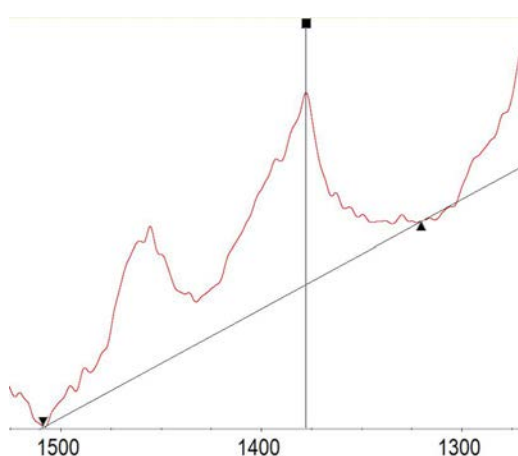


FIGURE 5.20 – Détermination de la hauteur du pic à 1378 cm^{-1} référencé 3 et de sa ligne de base (exemple du spectre de l'étape 2).

profondeur d'échantillon sondée, comme déjà décrit précédemment, mais il est également envisageable que les chaînes non greffées lors du recuit et restées à proximité des sites de OH du wafer se greffent lors de la dissolution du liant.

Cette première analyse qualitative permet effectivement de discriminer tout le bloc de PP-g-AM sur le wafer par une signature IR liée aux liaisons ester. Cependant, en raison du manque de précision sur la mesure de dosage des liaisons par les pics d'absorbance énumérés et du fait de la proximité des pics d'absorbance de l'anhydride maléique et de l'ester, l'évolution du pic à 1728 cm^{-1} attribué à l'ester ne peut être utilisé de façon quantitative. De fait, le passage au dosage quantitatif reste difficile car les signaux sont faibles, dans une zone où la ligne de base n'est pas facile à obtenir de façon fiable notamment à cause du pic important de C-H à 1378 cm^{-1} et du wafer à 1229 cm^{-1} .

Ces expériences d'IR-ATR montrent qu'il est possible de distinguer les chaînes de PP adsorbées des chaînes de PP-g-AM greffées en sondant directement des liaisons spécifiques par IR, puisque la réaction de greffage forme des nouvelles fonctions. Toutefois, le dosage quantitatif est très délicat en

	Hauteur du pic d'anhydride maléique (1784 cm^{-1})	Hauteur du pic d'ester (1728 cm^{-1})
Étape 1	0,0019	0,0021
Étape 2	0,0067	0,0062
Étape 3	0,0039	0,0053
Étape 4	0,0037	0,0062

TABLE 5.2 – Évolution de la hauteur de pic d'anhydride maléique et d'ester au cours de l'expérience.

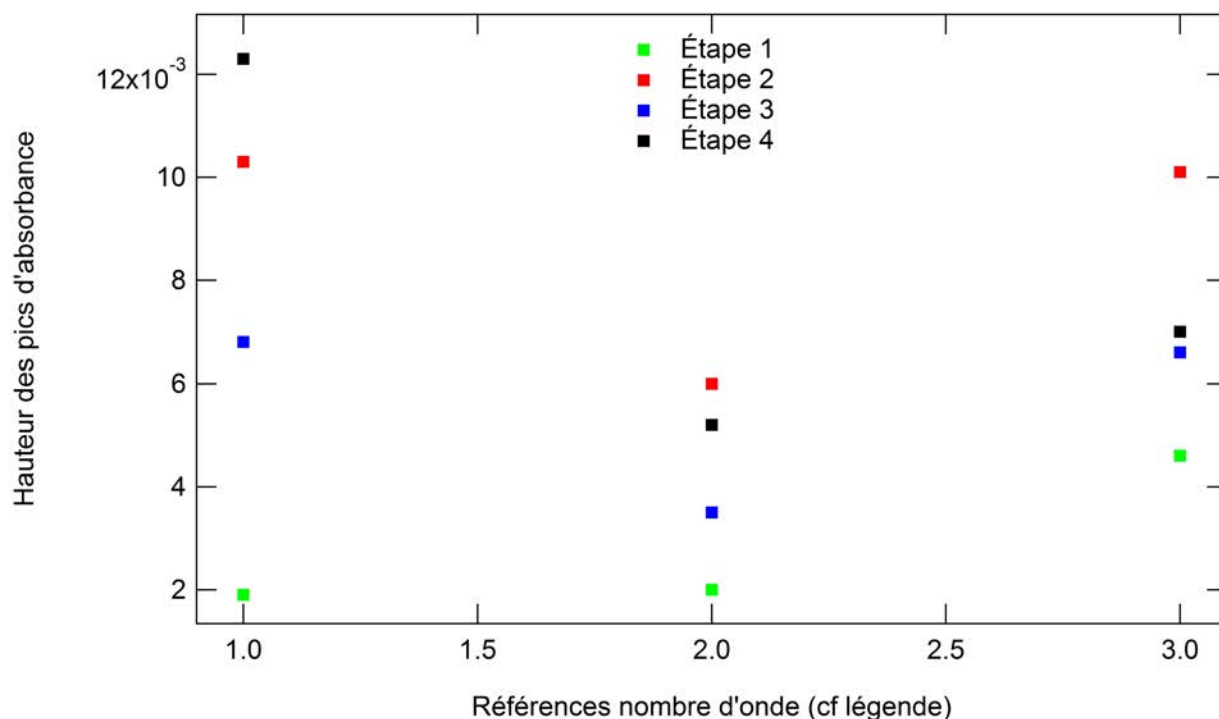


FIGURE 5.21 – Évolution de la hauteur du pic d'absorbance correspondant aux liaisons C-H au cours des étapes de réaction et rinçage du wafer, en vert après la première étape, en rouge après la seconde étape, en bleu après la troisième étape et en noir après la quatrième étape. La référence 1 correspond au pic à 2925 cm^{-1} , la référence 2 correspond au pic à 1462 cm^{-1} et la référence 3 au pic à 1378 cm^{-1} .

IR-ATR. Il pourrait être envisagé en IR-Transmission. En effet, le faisceau IR traverse toute l'épaisseur l'échantillon en mode IR-transmission permettant de s'affranchir des difficultés de contrôle précis de la profondeur sondée en IR-ATR. Pour augmenter le signal, un empilement d'interface peut être envisagé. Par contre les wafers sont trop épais et réfléchissants pour espérer la transmission du faisceau IR. Les films co-extrudés étudiés ont une mise en forme appropriée pour une telle étude en IR-Transmission parce qu'ils ne sont pas trop opaques. Avec leurs épaisseurs assez faibles (plusieurs micromètres), nous pouvons envisager de les empiler pour travailler sur une plus grande surface d'interface.

Nous décrirons maintenant la méthode de dosage que nous avons mise au point à cet effet.

5.4 Dosage des copolymères PA6-PP-g-AM basé sur l'absorption IR en transmission

Cette étude qui constitue une partie importante de mon travail de thèse, a été réalisée en étroite collaboration avec l'équipe de J. Guilment, responsable spectroscopie vibrationnel du CERDATO. Une grande partie des travaux a été effectuée en parallèle avec N. Chedozeau, technicienne de ce groupe.

Notre étude est centrée sur l'étude des défauts granité qui sont uniquement présents dans les films EVOH/liant. Nous avons toutefois choisi de défricher la méthode de dosage IR sur les films PA6/liant de manière à pouvoir valider les résultats en comparant aux dosages XPS réalisés par H. Bondil Kiparissoff [32]. De plus, les étapes primordiales en amont du dosage, comme la dissolution, et pouvant affecter les résultats de dosage en lui-même, étaient bien maîtrisées par les doctorants précédents de l'équipe, permettant ainsi de se focaliser sur la validation du dosage.

Après avoir réalisé la dissolution sélective des films PA6/liant/PA6, les analyses ont été effectuées en IR-ATR à pointe de diamant. Vu que les densités de copolymères à l'interface Σ des films mesurées dans la thèse de H. Bondil-Kiparissoff sont inférieures à 0,1 chaînes par nanomètre carré, ce qui correspond à une quinzaine de nanomètres d'épaisseur h_{PA6} si on suppose que la longueur de l'unité de répétition a est de 1 nm (équation 5.16), l'épaisseur de la couche de copolymères PA6-PP-g-AM à l'interface est totalement sondée par le faisceau IR-ATR. Le contact intime des films avec le diamant

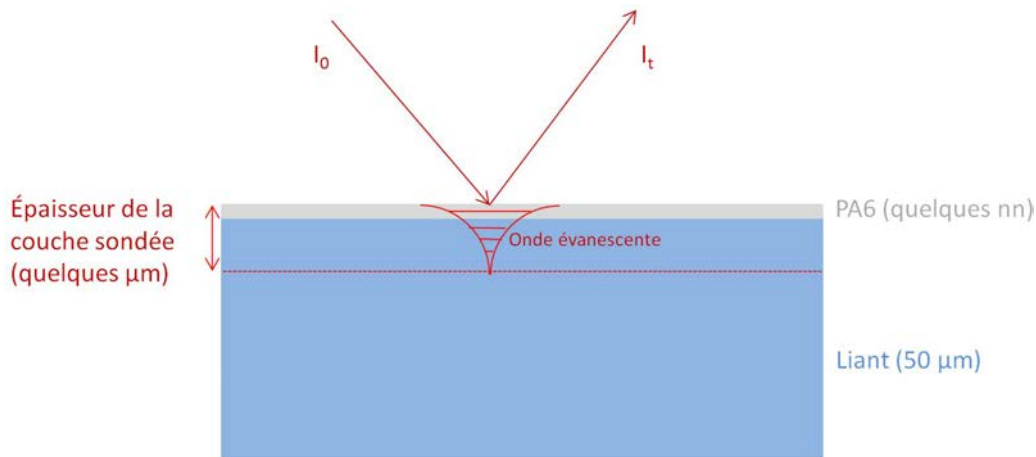


FIGURE 5.22 – Représentation de la pénétration de l'onde évanescente dans un film PA6/liant. I_0 représente l'intensité du faisceau IR incident et I_t l'intensité du faisceau transmis.

permet également qu'une toute petite partie du liant (qui reste largement supérieure à l'épaisseur du PA6) soit mesurée (figure 5.22). Ce mode de détection permettra de faire les études préliminaires sur l'identification des pics de chaque composé pris individuellement et ainsi de savoir s'il existe un contraste entre les pics émanant des liaisons du copolymères PA6-PP-g-AM et les pics venant du volume PP-g-AM (dilué dans une matrice de PP) des films co-extrudés. Cette étude qualitative a conduit à des résultats très encourageants, et nous a conduit à passer à une étude quantitative en mode de détection IR-Transmissions. Nous avons alors effectué un étalonnage de la méthode proposée pour enfin doser les copolymères PA6-PP-g-AM dans des films co-extrudés utilisés par H. Bondil-Kiparissoff. Les dosages XPS de H. Bondil-Kiparissoff [32] seront notre base de comparaison pour valider la méthode proposée.

5.4.1 Études préliminaires

Identification des pics intéressants

Pour identifier d'éventuels pics intéressants pour le dosage de copolymères PA6-PP-g-AM, une première analyse des spectres IR-ATR sur des films sans copolymères interfaciaux (PP, PA6 et liant) a été effectuée.

Avant leur utilisation, les films ont été nettoyés dans un bain d'éthanol anhydre et d'heptane sous ultrasons puis séchés à l'azote et dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Les spectres IR-ATR de la figure 5.23 ont été obtenus avec 25 balayages, un gain de 4 et une résolution de 4 cm^{-1} .

Nous identifions uniquement les pics étudiés intéressants en détaillant le mode de vibration (ν pour les élongations et δ pour les déformations) sans énoncer la symétrie des élongations ou déformations. Les pics ont été indexés grâce à deux ouvrages [120, 121].

Les pics d'absorbance provenant du film de PP et du liant. Le paquet de pics entre 2950 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} et celui à 2722 cm^{-1} correspondent aux élongations des liaisons C-H et 1457 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} proviennent des déformations de ce même type de liaison.

Les pics d'absorbance provenant du film de PA6. Le spectre du PA6 contient plusieurs pics d'absorbance dans des régions différentes de celles où le PP absorbe, liés aux liaisons carbonyles C=O et aux liaisons amide CO-N-H. Dans la littérature sur l'IR, le lecteur trouvera souvent les notations « amide I » ou « amide II » qui ne signifient pas respectivement « amide primaire » et « amide secondaire », mais vibration élongationnelle de la liaison carbonyle C=O pour « amide I » et aux déformations de la liaison l'amide primaire N-H pour « amide II ».

Le pic intense à 3294 cm^{-1} vient soit de l'amide I soit de l'amide II. L'exclusivité de l'amide primaire est cependant éliminée due à la présence du pic moins intense à 3081 cm^{-1} [120]. Les pics dus

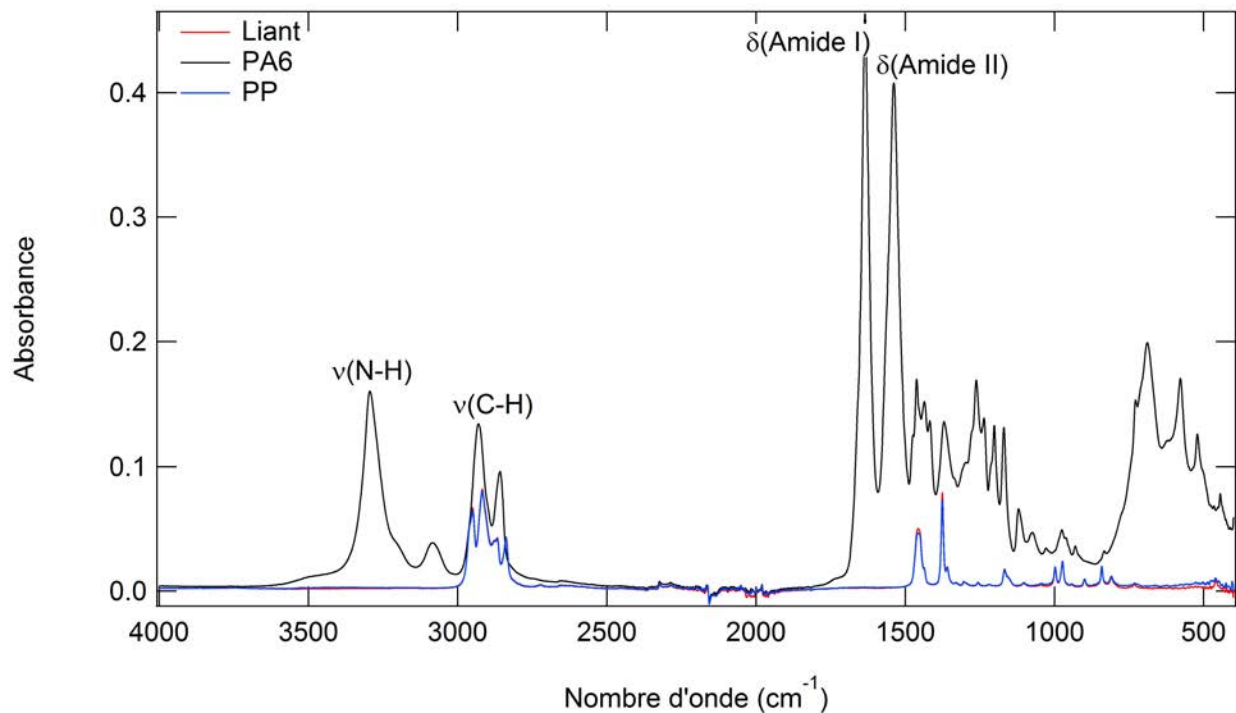


FIGURE 5.23 – Comparaison des spectres IR-ATR du **liant** (en rouge), PA6 (en noir), **PP** (en bleu).

aux élongations C-H sont également présents à 2927 cm^{-1} et 2857 cm^{-1} . Enfin, les pics à 1636 cm^{-1} appartenant à l'amide I et à 1540 cm^{-1} à l'amide II sont intenses, ce sont des déformations.

Conclusions partielles

Par l'observation des pics d'absorbance des trois matériaux en IR-ATR (figure 5.23), deux conclusions partielles peuvent être émises :

- Les spectres du PP (en bleu) et du liant (en rouge) sont semblables et aucun pic appartenant à l'anhydride maléique ne peut être distingué dans la forêt de pics du PP. Si la concentration en anhydride maléique/acide maléique était assez élevée, un pic à environ 1850 cm^{-1} caractéristique d'un cycle à cinq atomes avec une fonction anhydride, un pic aux alentours de 1700 cm^{-1} , correspondant aux déformations du carbonyle et un pic entre 1300 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} correspondant aux vibrations C-O auraient pu être observés.
- Le spectre PA6 (en noir) présente des pics d'absorbance intenses aux nombres d'ondes dans lesquels le PP n'absorbe pas. Nous allons donc nous baser sur les pics à 3294 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} pour chercher à doser les copolymères à l'interface.

Nous avons donc cherché, premièrement s'il était possible de voir ces pics dans les films co-extrudés et deuxièmement s'il était possible d'avoir une évolution de ces pics en fonction d'un temps de recuit pour des films co-extrudés.

Étude du contraste PA6/PP

Préparation des échantillons. Il a été montré par H. Kiparissoff-Bondil [32] que dans certaines conditions de co-extrusion, l'interface liant/PA6 n'était pas saturée en copolymères en fin d'extrusion. Nous sommes donc partis de tels films non saturés, et avons effectué des recuits à des temps plus ou moins longs pour essayer de distinguer l'augmentation de la densité de copolymères à l'interface jusqu'à saturation. Les recuits ont été effectués en suivant le mode opératoire proposé par T. Barraud dans sa thèse [36]. Le moule est réalisé à l'aide de deux wafers de silicium d'épaisseur $500\text{ }\mu\text{m}$ recouverts de films Upilex-RN50 (UBE Europe) de $50\text{ }\mu\text{m}$ et collés avec deux morceaux de ruban adhésif double face résistant à haute température (Tesa AG). Le moule muni de l'échantillon est posé sur la sole d'une étuve et surmonté d'un poids de 95 grammes. Ce poids ne provoque pas d'écoulement de matière. La

sole du four ainsi que le poids sont préalablement stabilisés à une température de 235 °C. La figure 5.24 décrit le schéma du montage de recuit.

Résultats. Tous les films ont été dissous sélectivement comme décrit précédemment avant l'analyse en IR-ATR.

La comparaison des spectres IR-ATR corrigés de la ligne base par le logiciel d'acquisition OMNINC, pour des films co-extrudés sans recuit et des recuits durant 5 s, 20 s et 5 min (figure 5.25) montre que :

- Les pics, certes moins intenses que dans le volume du PA6 sont **évidents et visibles**, même sur le film non recuit. Nous notons qu'à part les pics 3294 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} provenant du PA6, le reste du spectre a une ressemblance flagrante avec le spectre du PP. Ceci indique que la profondeur de pénétration de l'IR-ATR est très supérieure à l'épaisseur de la couche de PA6 créée à l'interface.
- Une distinction nette peut être faite entre le film liant/PA6 recuit 5 min et les autres films.
- La différence de hauteur de pics correspondant au PA6 est moins évidente entre les films liant/PA6 à recuit de 5 s et de 20 s et le film sans recuit. Néanmoins, les pics correspondants au PP entre 2950 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} sont significativement moins intenses lorsque le recuit augmente, ce qui indique que la proportion de PA6 dans le PP s'amplifie avec le temps de recuit.
- La déformation correspondante à la fonction imide (aux alentours de 1700 cm^{-1}) formée lors de la réaction de greffage chimique entre l'amine en bout de chaîne de PA6 et l'anhydride maléique n'est pas apparent, ni pour le film sans recuit, ni pour les films recuits. Cette dernière observation permet de dire qu'en supposant que la densité de greffage à saturation intervient bien avant 5 min de recuit (de l'ordre de la minute d'après T. Barraud [36]), il est impossible, dans notre cas, de doser les copolymères à l'interface PA6-PP-g-AM à travers le pic émanant de l'imide.

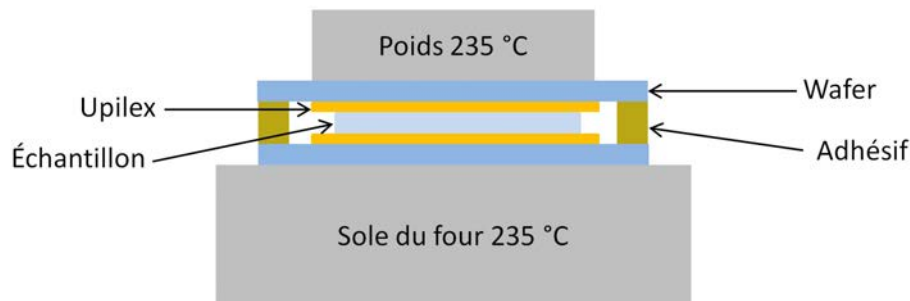


FIGURE 5.24 – Schéma du dispositif de recuit d'après la thèse de T. Barraud [36].

Ces études préliminaires sur le système PA6/liant en IR-ATR montrent non seulement que cette technique permet de dissocier l'absorbance du PA6 et celle du PP, mais également qu'elle est significative, avec une sensibilité telle que la quantité de PA6 mesurée est 1000 fois inférieure à celle du PP (si nous considérons que l'épaisseur du PA6 est de l'ordre du nanomètre). Cependant, comme indiqué précédemment, la précision du mode de mesure (IR-ATR) est un obstacle quant à la mesure quantitative. Le passage au dosage quantitatif doit se faire par IR-Transmission pour éviter les incertitudes liées au couplage du faisceau IR-ATR/échantillon. Il faudra pour ce faire, trouver un moyen d'empiler les interfaces et également, pour être quantitatif, d'étalonner la méthode.

5.4.2 Étalonnage des copolymères PA6-PP-g-AM à l'interface

Des mélanges de différents pourcentages de PA6 (PA6 Ultramide B36 LN) dans une matrice de PP (PP RD 208 CF) ont été préparés et donnés par le CERDATO. Les concentrations X_{PA6} sont 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,7 % et 1 % en pourcentage massique. Ces mélanges ont été réalisées dans une extrudeuse Brabender à une vitesse de 80 rpm à 260 °C. À la sortie de l'extrudeuse, ces mélanges ont été repressés à une épaisseur de $202\ \mu\text{m}$ de la manière suivante : les morceaux prélevés

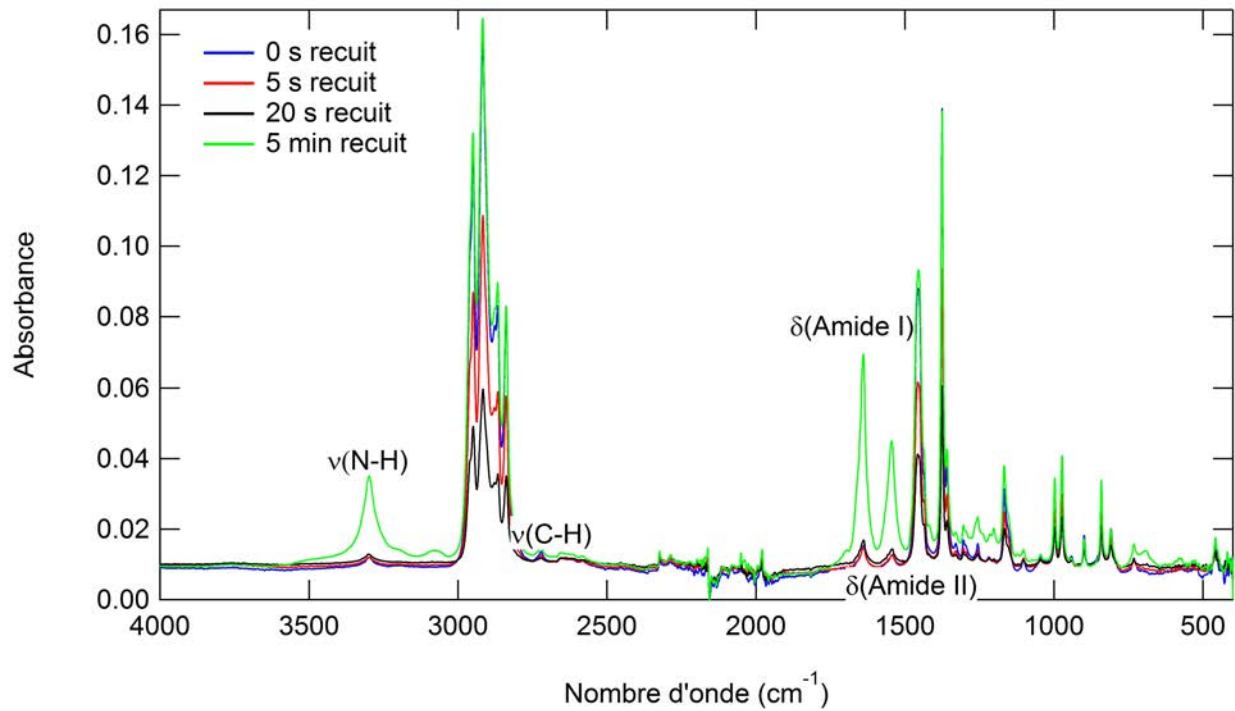


FIGURE 5.25 – Influence du recuit sur l'intensité des pics d'absorbance. En bleu le spectre IR-ATR d'un film **non recuit**, en rouge le spectre IR-ATR d'un film recuit **5 s**, en noir le spectre IR-ATR d'un film recuit 20 s et en vert le spectre IR-ATR d'un film recuit **5 min**.

des mélanges sortis de l'extrudeuse ont été introduits dans un moule formant un cercle de 26 mm de diamètre et de $202 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Le pressage a été effectué à l'aide d'une presse hydraulique à 205°C . Malgré la température de fusion plus élevée du PA6 (221°C), aucune hétérogénéité n'est observée du fait d'une très faible concentration en PA6. La normalisation se fait par le pic à 2722 cm^{-1} provenant du PP. Le rapport de hauteur du pic à 1639 cm^{-1} sur celui à 2722 cm^{-1} , R_{PA6} , est relevé pour tracer la courbe d'étalonnage (figure 5.26). La ligne base correspondante au pic de 1639 cm^{-1} est prise entre le point 1692 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} et celle du pic à 2722 cm^{-1} , entre 2753 cm^{-1} et 2695 cm^{-1} (figure 5.27).

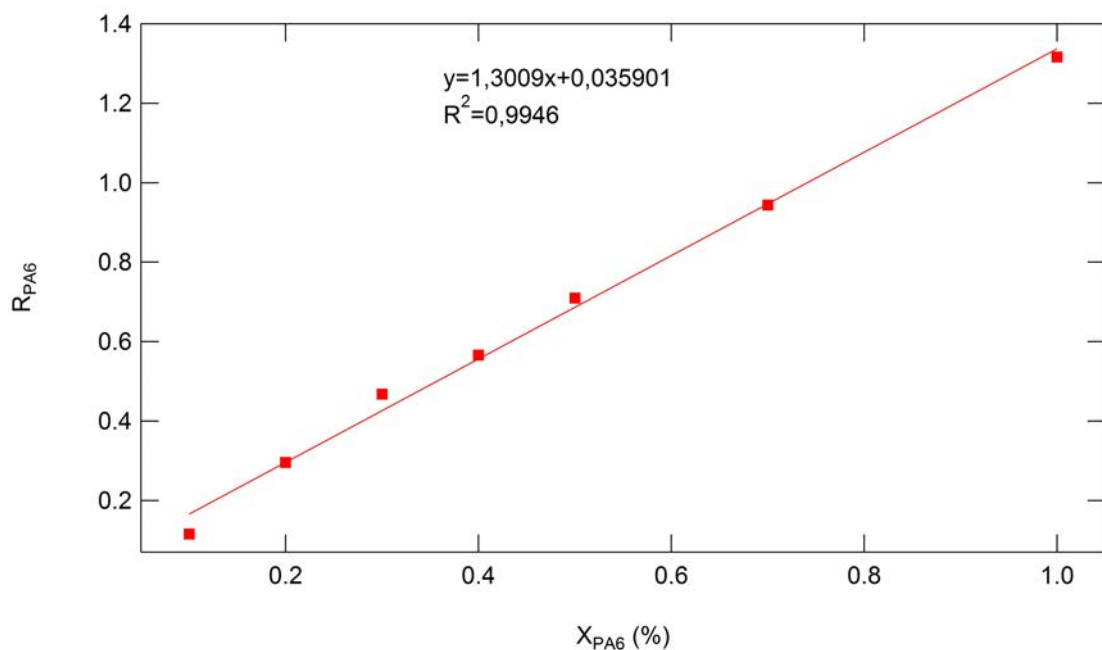


FIGURE 5.26 – Courbe d'étalonnage pour le dosage des copolymères PA6-PP-g-AM.

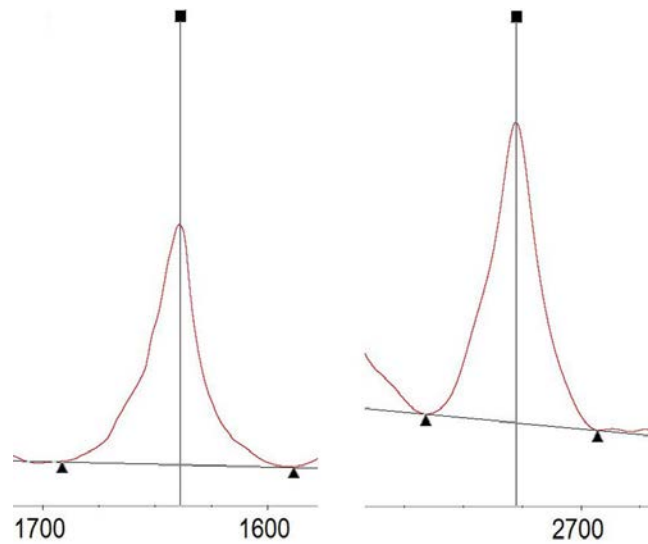


FIGURE 5.27 – Schéma de ligne de base des pics à 1639 cm^{-1} et 2722 cm^{-1} .

La courbe d'étalonnage d'équation $y = 1,3009x + 0,035901$ donne une bonne base de dosage quantitatif pour le système PA6/liant. L'incertitude de mesure est plus petite que la taille des points de la courbe.

5.4.3 Dosage de la densité de copolymères PA6-PPg-AM

Certains films co-extrudés PA6/liant/PA6 et dont la densité de greffage a été déterminée en XPS par H. Bondil-Kiparissoff ont été repris dans le but de comparer les résultats de dosage basé sur l'IR-Transmission et sur l'XPS. Plusieurs morceaux de film (deux ou trois morceaux de 50 mm de diamètre) ont été dissous puis repressés à 202 μm à 205°C (figure 5.28). Au final, le film à doser est sous forme de dispersion de PA6 dans la matrice de PP. Le tableau 5.3 est un tableau comparatif des résultats de dosage. Le repressage ne peut provoquer un sur-greffage au moment de la chauffe car le PA6 ne peut réagir qu'avec un amine [111]. La dissolution et le dosage du film 1 ont été réalisés deux fois (film 1 D1 et film 1 D2) et la mesure en IR-Transmission du film 3 a été répétée une fois (sur le même film dissout).

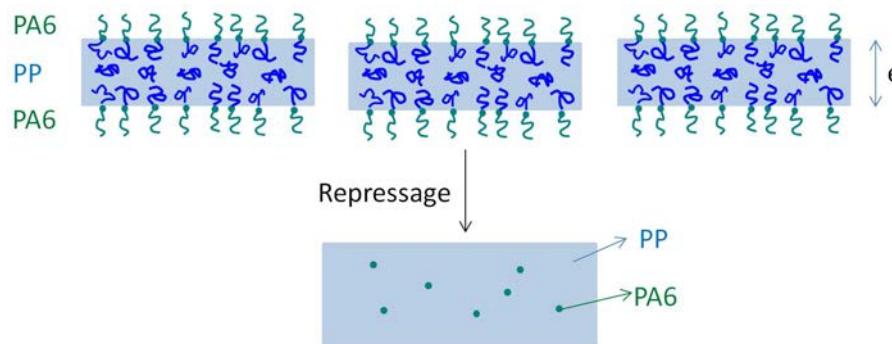


FIGURE 5.28 – Schéma de l'étape de repressage.

Les valeurs de pourcentage massique X ont été converties en densité de chaînes par nanomètre carré, Σ . Comme déjà décrit dans le chapitre 1, une chaîne occupe un volume de Na^3 , l'épaisseur d'une couche de chaînes greffées à un substrat à densité Σ est donc égale à $h = \Sigma Na^3$, ce qui nous permet de calculer la densité de greffage par la relation suivante :

$$X = \frac{\rho_{\text{PA6}} I \times \Sigma Na^3}{\rho_{\text{PP}} e} \tag{5.17}$$

Avec I le nombre d'interfaces de l'échantillon initial (si la dissolution sélective du PA6 se fait sur un

film liant/PA6, $I = 1$; si la dissolution sélective du PA6 se fait sur un film PA6/liant/PA6, $I = 2$) et e l'épaisseur du substrat (ici l'épaisseur du liant).

Au vu des résultats du tableau 5.3, la technique de dosage IR-Transmission semble sous-estimer la densité de greffage par rapport à la technique de l'XPS à l'exception du film 2, pour lequel l'écart est inférieur à l'incertitude sur la mesure en XPS. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cet écart :

- La dissolution peut être opérateur dépend. L'idéal serait de comparer les résultats de dosage par XPS et IR-Transmission d'une même série de dissolutions sélectives et effectuées par un même opérateur. Nous n'avons pas pu faire cette comparaison directe.
- Des problèmes d'oxydation de la chaîne nanométrique de PA6 : nous n'avons pas pris de précautions particulières pour stocker les échantillons dans lesquels le PA6 était dissous, avant repressage. Or, les études XPS ont montré que ceci est crucial, les films nanométriques étant très sensibles à l'oxydation. Il s'agit d'un point essentiel qui devra être contrôlé dans la suite.
- D'après l'équation 5.17, le passage du pourcentage massique à la densité de copolymère à l'interface dépend linéairement de l'épaisseur initiale de la couche de PP. Dans cette étude exploratoire, nous ne l'avons pas mesuré avec précision. Une meilleure précision sur la détermination de cette épaisseur améliorera la précision de la densité de greffage mesurée.

De plus, notons que le principe de dosage par l'XPS comme par l'IR-Transmission se base sur des hypothèses de conformation des copolymères à l'interface, comme la longueur de l'unité de répétition du polymère. Nous avons utilisé la même valeur de a que celle prise par H. Kiparissoff-Bondil [32], nos données peuvent donc être comparées mais ne constituent pas une mesure absolue de la densité de copolymère interfacial.

Il apparaît clair que l'ordre de grandeur des valeurs mesurées en IR-Transmission est proche de celui des valeurs mesurées en XPS. L'incertitude de mesure sur l'appareil d'IR de 3 % contre 3,7 % en XPS.

Références	X (%)	Σ (ch/nm ²) IR-Transmission	Σ (ch/nm ²) XPS
Film 1 D1	0,082	0,021	0,031
Film 1 D2	0,076	0,019	0,031
Film 2	0,029	0,007	0,008
Film 3 D1	0,052	0,013	0,034
Film 3 D1	0,055	0,014	0,034

TABLE 5.3 – Comparaison des résultats de dosage obtenus en XPS et en IR-Transmission.

Un dosage analogue a été réalisé en parallèle et a été confirmé par N. Chedozeau. Ce résultat constitue une vraie avancée en terme de dosage de copolymères à l'interface. En effet, même si une technique de dosage concernant ce type de copolymère existe avec l'XPS, l'IR est un appareil familier dans énormément de laboratoires tant académiques qu'industriels et la méthode de dosage proposée est une méthode simple et peu coûteuse.

Cette technique de dosage des copolymères formés lors de l'extrusion PP-PA6 est désormais intégrée au CERDATO et constitue une étude complémentaire des tests d'adhésions réalisés.

Cette étude confirme que le dosage des copolymères à l'interface par l'IR est possible, mais il est important de garder en mémoire que les défauts étudiés lors de cette thèse ne sont pas présents dans les films liant/PA6. Nos efforts ont été poursuivis pour le cas des copolymères à l'interface EVOH-PP-g-AM.

5.5 Dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM basé sur l'absorption IR en transmission et dissolution sélective de l'EVOH

Contrairement au cas des copolymères PA6-PP-g-AM formés par co-extrusion réactive, nous n'avons aucune expérience sur les copolymères EVOH-PP-g-AM et, ni méthode de dissolution sélective robuste, ni méthode de dosage ne sont présentes dans la littérature. Nous n'avons donc aucune méthode sur laquelle nous appuyer.

Lorsque la réaction de greffage se fait, la fonction alcool de l'EVOH réagit avec la fonction anhydride maléique du PP-g-AM. Les fonctions issues de cette réaction sont un ester et un acide carboxylique (figure 5.29).

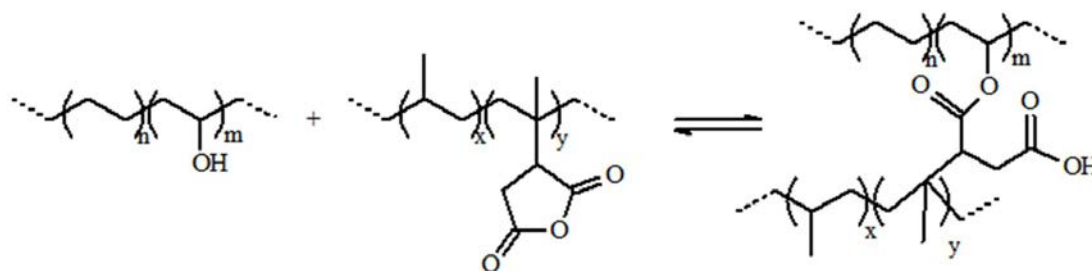


FIGURE 5.29 – Réaction de greffage entre l'anhydride maléique et l'alcool.

Nous décrivons dans un premier temps, les études préliminaires qui nous ont permis de construire d'une part une méthode solide de dissolution sélective, et d'autre part de proposer une technique de dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM. Nous présenterons ensuite les résultats de ces dosages : dosage de copolymères EVOH-PP-g-AM des films co-extrudés et la cinétique de greffage des différentes formulations de liant sur l'EVOH.

5.5.1 Dissolution sélective des assemblages liant/EVOH

La première tentative a été de dissoudre sélectivement les chaînes de PP non greffées afin de doser l'une des fonctions qui apparaît lors de la réaction de greffage : ester ou acide carboxylique. Le solvant sélectif est le xylène bouillant avec toutes les précautions d'usage, car le xylène est un produit cancérigène et qui bout aux alentours de 140°C. Cette dissolution s'est avérée inefficace car le film s'enroulait sur lui-même dans le bain de xylène diminuant ainsi l'efficacité de la dissolution.

La deuxième tentative va être décrite de façon détaillée, en passant par les études préliminaires qui nous ont conduit à prendre la mesure de la difficulté du problème de dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM en IR, puis à proposer une méthode probante.

5.5.2 Études préliminaires

Avant chaque utilisation, les films ont été nettoyés dans un bain d'éthanol et d'heptane sous ultrason puis séchés à l'azote et étuvés sous vide à 80 °C pendant une nuit. Les conditions d'obtention des spectres sont les mêmes que pour l'étude de dosage du système PA6/PP.

Tout d'abord, les spectres du PP et de l'EVOH en IR-ATR sont comparés dans la figure 5.30. Le pic à 3296 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison O-H n'est pas facile à travailler car il est d'une part très étalé et d'autre part, pollué par le pic d'absorbance de l'eau qui absorbe aux mêmes nombres d'onde. De plus, les autres pics de vibration de l'EVOH entre 1430 cm^{-1} et 477 cm^{-1} se trouvent enfouis dans la forêt de pic du PP. La comparaison des spectres IR-ATR de l'EVOH et du PP ne révèle aucun pic intéressant.

En espérant détecter les fonctions ester ou acide carboxylique, les films co-extrudés liant/EVOH (50/25 μm d'épaisseur) ont été sélectivement dissous des chaînes d'EVOH non greffées par deux bains successifs d'hexafluoropropan-2-ol (HFIP) pendant chacun une nuit. La figure 5.31 compare le spectre d'absorbance IR-ATR des deux côtés d'un film co-extrudé dissous. Par cette expérience, nous nous attendions à mesurer d'un côté uniquement le liant et de l'autre côté des chaînes de copolymère EVOH-PP-g-AM greffées et une partie du liant. Bien que les copolymères contiennent énormément de fonctions OH (taux d'hydratation dans le film d'EVOH est de 68 %), le signal infrarouge correspondant à l'élongation de la liaison O-H à 3296 cm^{-1} est à peine décelable et quant à celui aux alentours de 1000 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C-O, il est inexistant, enfoui dans le signal du liant. Ainsi, le spectre IR-ATR est semblable des deux côtés du film.

Ces tests préliminaires nous ont montré que le dosage de ce copolymère était difficile. Nous avons donc décidé de réaliser un marquage sélectif de l'un des blocs. La solution choisie a alors été de modifier les fonctions OH de EVOH-PP-g-AM en une fonction dont les pics d'absorbance seraient plus

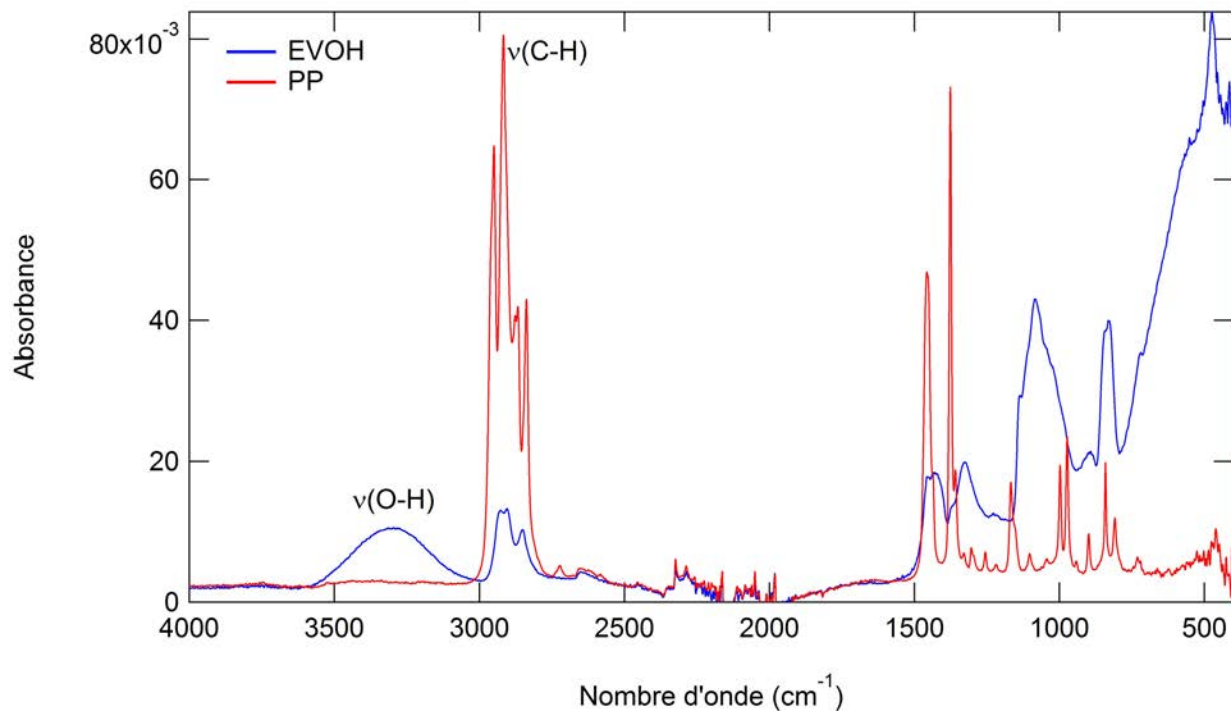


FIGURE 5.30 – Comparaison des spectres IR-ATR de l'EVOH en bleu et du PP en rouge.

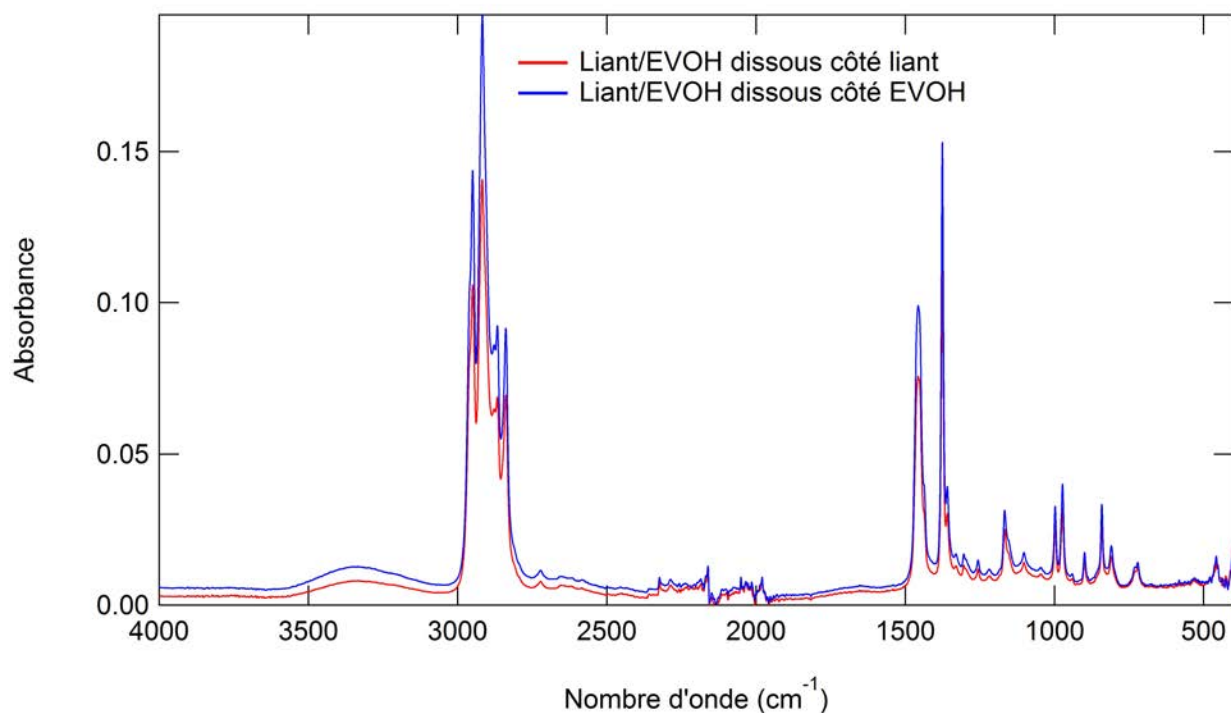


FIGURE 5.31 – Comparaison des spectres IR-ATR des films co-extrudés EVOH/liant côté liant en rouge et côté EVOH en bleu.

intenses et qui absorberaient dans les régions autres que celles des molécules contenues dans le PP et la molécule d'eau.

Traitement chimique de la partie EVOH du film de copolymère interfacial

L'une des réactions les plus faciles sur un alcool est son estérification. Réalisée à l'aide du chlorure d'éthanoyle, noté CE (*Acetyl chloride* en anglais), elle est totale et rapide [122] (figure 5.32).

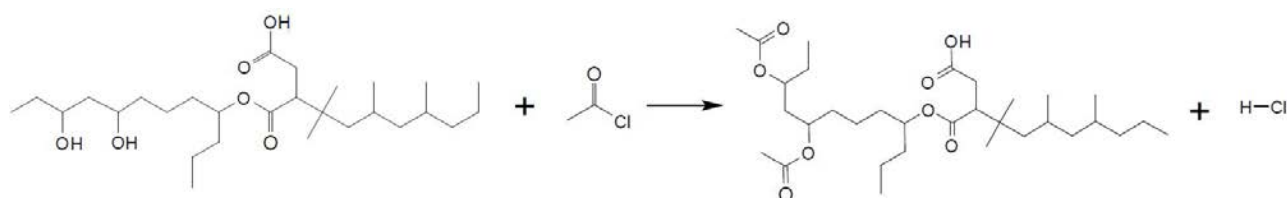


FIGURE 5.32 – Réaction d'estérification du copolymère EVOH-PP-g-AM par le CE. Le copolymère est schématisé pour mettre en évidence les fonctions OH et leur transformation par la molécule de CE.

Les chaînes d'EVOH non greffées d'un film co-extrudé EVOH/liant (25/50 μm) ont été dissoutes par 2 bains de HFIP comme précédemment. Le film a été exposé à la vapeur de CE à l'aide du même montage que celui servant à perfluorer le PA6 lors de la dissolution sélective du PA6. Les spectres IR-ATR d'un film co-extrudé liant/EVOH recuit et dissous sélectivement avant et après réaction au CE pendant 49 min sont donnés dans la figure 5.33 pour une comparaison. Le pic étalé à 3296 cm^{-1} correspondant aux vibrations O-H apparaît et un pic à 1738 cm^{-1} apparaît après le traitement du film au CE. Nous pouvons affirmer que le pic à 1738 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C=O de l'ester des chaînes de copolymère EVOH-PP-g-AM estérifiées et non à la molécule de CE. En effet, grâce à la présence du chlore dans la molécule de CE, le pic correspondant aux liaisons C=O du CE est déplacé vers les nombres d'onde plus élevés (à 1809 cm^{-1}). Cette déduction a été confirmée dans le paragraphe « diffusion de la molécule de chlorure d'éthanoyle dans un film PP de $50\text{ }\mu\text{m}$ », qui sera décrit plus tard dans cette partie.

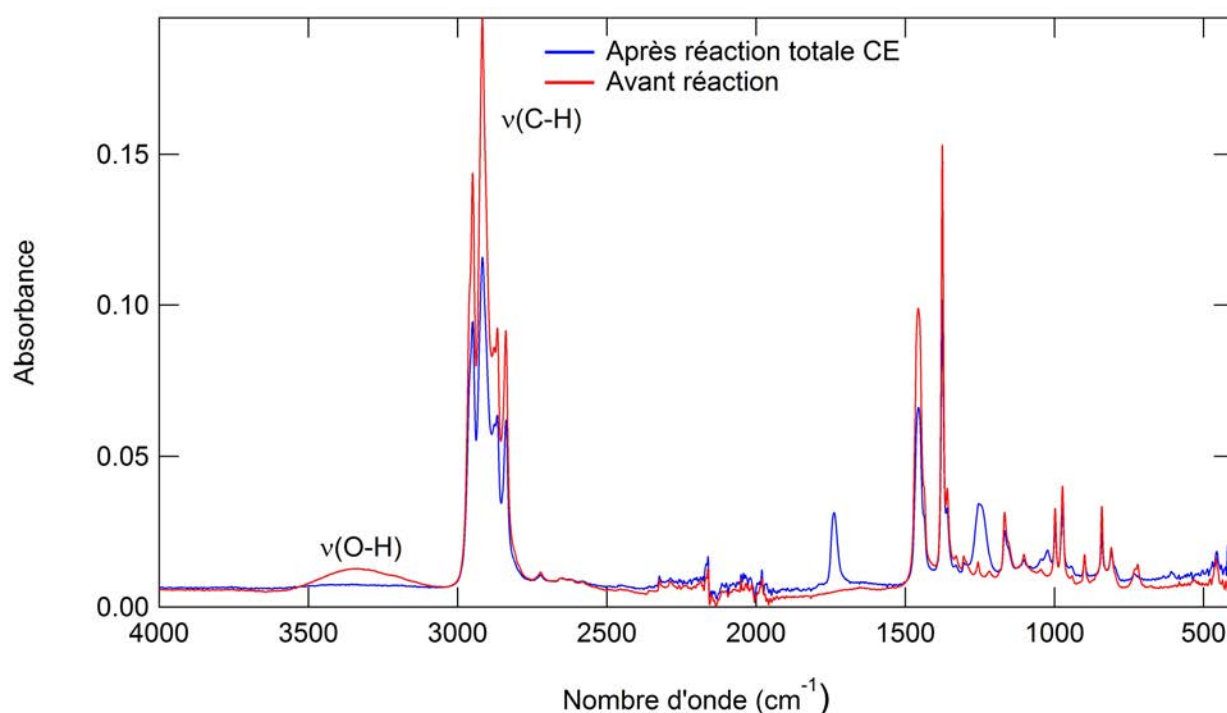


FIGURE 5.33 – Spectres de comparaison entre un film co-extrudé liant/EVOH recuit et dissous sélectivement **avant** (en rouge) et **après** (en bleu) réaction au CE.

La hauteur du pic 1738 cm^{-1} , avec une ligne de base formée à partir des points 1764 cm^{-1} et 1696 cm^{-1} obtenue grâce à plusieurs mesures du film côté EVOH et côté liant, a été suivie par une analyse IR-ATR au cours de la réaction. Deux ou trois points de la surface du film ont été visés sur un échantillon de 5 cm de diamètre. Les résultats sont reportés dans la figure 5.34.

À partir la figure 5.34, nous observons que le pic émanant de la double liaison C=O augmente avec le temps d'exposition du film co-extrudé EVOH/liant à la vapeur de CE et atteint un plateau au bout de 12 min.

Sur cette expérience, quelques conclusions partielles peuvent être tirées :

- La réaction entre le CE et l'EVOH donne une fonction ester repérable par un pic à 1738 cm^{-1} .
- La réaction d'estérification est totale après plusieurs dizaines de minutes (sur les quelques nanomètres d'épaisseur).
- Les points correspondants à la hauteur du pic d'ester côté EVOH sont dispersés (la hauteur du pic 1738 cm^{-1} varie entre 0,0177 et 0,0484 à 29 min) et les points correspondants à la hauteur du pic d'ester côté liant ne sont pas nuls. Or l'épaisseur de la couche de liant est de $50\text{ }\mu\text{m}$, aucune chaîne d'EVOH estérifiée ne devrait être observée.

Ce pic résiduel à 1738 cm^{-1} côté liant sur un film EVOH/liant dont les chaînes d'EVOH non greffées ont été lavées peut être expliqué par deux raisons :

1. La molécule de CE estérifie également l'anhydride maléique hydraté présent dans le liant.
2. Lors de la dissolution sélective de l'EVOH du film EVOH/liant, des chaînes d'EVOH dissoutes se retrouvent déposées sur le film, aussi bien du côté EVOH que du côté liant.

La première piste est écartée par l'argument exposé ci-après.

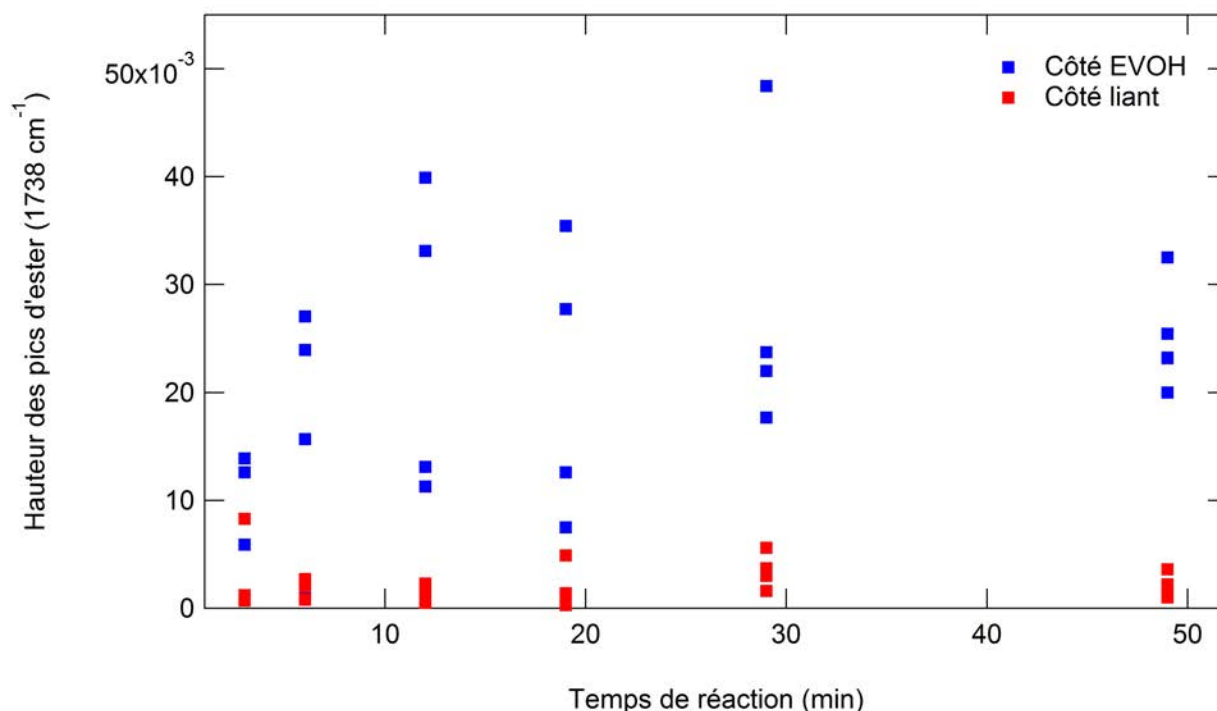


FIGURE 5.34 – Évolution du pic à 1738 cm^{-1} au cours de la réaction d'estérification du film EVOH/liant. En rouge la hauteur du pic côté liant et en bleu côté EVOH.

Le chlorure d'étaoyle, une molécule sélective

À ce stade, il est important de confirmer ou d'infirmer le caractère sélectif du CE sur l'alcool. Pour cela, tous les films dont nous disposons (EVOH, PP, liant-3a, liant-1b, C-3b, C-1a, et trois films EVOH/liant co-extrudés avec trois formulations de liant différentes) ont été traités au CE pendant 17 heures, les films co-extrudés EVOH/liant étant dissous sélectivement. Seuls les films contenant de l'EVOH présentent le pic correspondant à l'ester en l'IR-ATR après la réaction au CE : EVOH et les trois films EVOH/liant co-extrudés. Il est à noter que les films contenant de l'anhydride maléique n'ont pas été séchés au préalable, ces films contiennent donc de l'anhydride maléique déshydraté et hydraté.

Cette expérience a été complétée par une analyse IR-Transmission. Les trois formulations de liant avec et sans étape de séchage préliminaire (80°C à l'étuve sous vide pendant une nuit) ont été exposées à la vapeur de CE pendant une nuit. Elles ont été ensuite analysées en IR-Transmission après les avoir repressés à $150\text{ }\mu\text{m}$ ($3 \times 50\text{ }\mu\text{m}$). Aucun pic à 1738 cm^{-1} n'a été détecté.

Nous concluons alors que la molécule de CE n'estérifie ni l'anhydride maléique, ni l'anhydride maléique hydraté. *Elle est donc sélective à l'EVOH.*

Le pic résiduel observé en IR-ATR après la réaction entre le CE et le film co-extrudé EVOH/liant côté liant résulte donc de la redéposition sur le film des chaînes d'EVOH dissoutes. Nous nous sommes donc attachés à suivre ce pic d'ester en fonction des traitements qu'a subis le film EVOH/liant pour proposer une dissolution sélective robuste. Nous détaillons ces essais ci-après.

Dissolution sélective des films EVOH/liant

En s'inspirant de la dissolution sélective du PA6 (figure 5.2), qui élimine les chaînes de PA6 perfluorées par le rinçage au dichlorométhane, nous avons décidé de rincer ces chaînes adsorbées par plusieurs bains de dichlorométhane. Cette démarche a également été motivée par le fait qu'un liquide visqueux marron est obtenu par l'exposition d'un film de 5 cm de diamètre et d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ d'EVOH à la vapeur de CE pendant 3 jours et ce polymère visqueux est soluble dans le dichlorométhane.

Le film co-extrudé liant/EVOH de la partie « traitement chimique de l'EVOH » a été repris et plusieurs bains de dichlorométhane lui ont été appliqués. Les résultats sont présentés dans la figure 5.35. La référence 0 correspond à la hauteur du pic à 1738 cm^{-1} du film sorti de l'enceinte de réaction avec le CE, la référence 1 correspond à un premier rinçage grossier du film (le film est plongé dans un bain de dichlorométhane à l'aide d'une pince et sous agitation manuelle pendant quelques secondes), la référence 2 correspond à un bain de dichlorométhane de 15 min sous agitation (deuxième bain) et la référence 3 un bain de dichlorométhane de 15 min sous agitation (troisième bain). La dispersion des points côté EVOH diminue en multipliant les bains de dichlorométhane et le pic résiduel d'ester du côté de PP disparaît. Ceci est la signature de la désorption totale des chaînes d'EVOH non greffées adsorbées. À ce stade, nous considérons que les chaînes d'EVOH estérifiées restantes sont uniquement des chaînes greffées. Les chaînes adsorbées ont été éliminées, aussi bien du côté EVOH que du côté PP par les rinçages/bains successifs de dichlorométhane. Comme pour l'anhydride trifluoroacétique dans la dissolution sélective du PA6, l'estérification de l'EVOH par le CE permet une meilleure solubilisation des chaînes adsorbées.

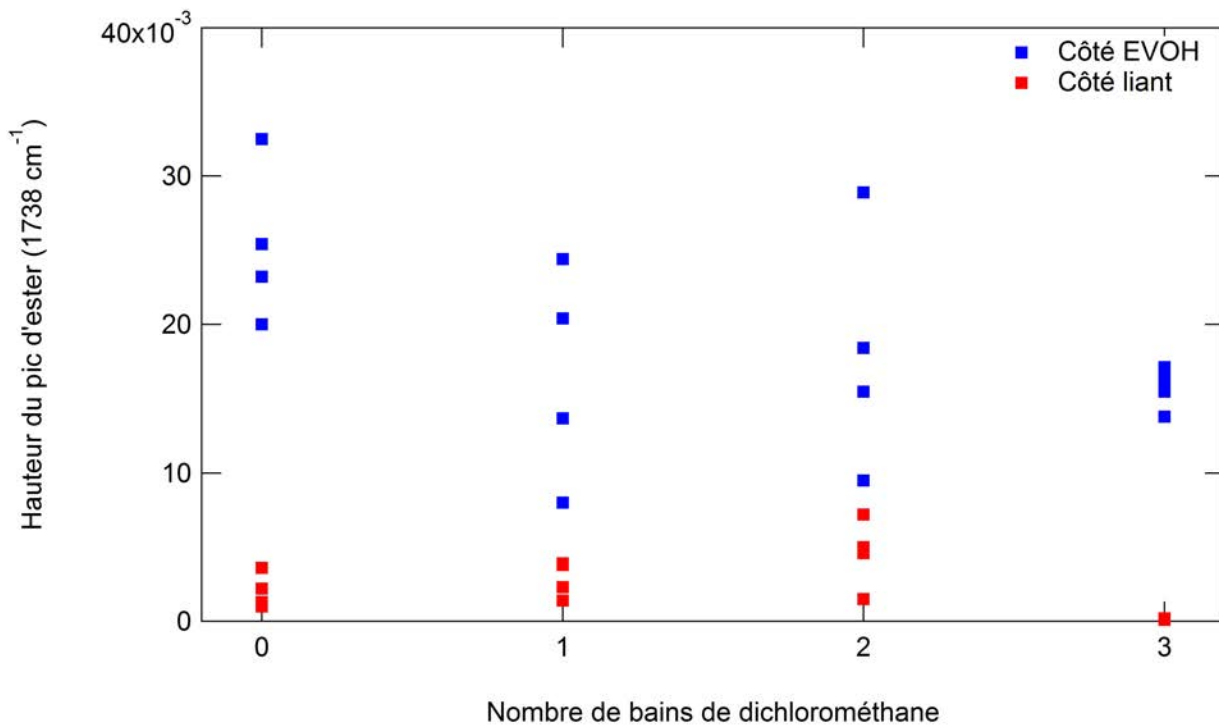


FIGURE 5.35 – Évolution de la hauteur du pic à 1738 cm^{-1} en fonction du nombre de bains de dichlorométhane : en rouge côté liant et en bleu côté EVOH.

De cette dernière expérience, nous pouvons conclure que le nombre de fonctions OH contenu dans les copolymères EVOH-PP-g-AM à l'interface est significatif pour un dosage en IR grâce à la modification des fonctions alcool de l'EVOH en fonction ester par la vapeur de CE. Mais quelle

est sa sensibilité? En d'autres termes, pouvons-nous espérer une distinction sur la concentration de copolymères à l'interface entre les films co-extrudés ou entre un film co-extrudé et un film à densité de greffage à saturation par exemple?

Sensibilité de la méthode

Nous venons de voir qu'il était possible de suivre l'évolution du pic d'ester à 1738 cm^{-1} d'un film co-extrudé liant/EVOH préalablement dissous sélectivement. Pour avoir une idée de la sensibilité de la méthode, l'expérience du paragraphe « traitement chimique de l'EVOH » a été renouvelée sur un film co-extrudé liant/EVOH et un film co-extrudé liant/EVOH recuit à 235°C pendant 25 min à l'aide du même moule déjà décrit dans la partie du dosage PA6-PP-g-AM (figure 5.24). L'intensité du pic d'ester à 1738 cm^{-1} après réaction totale avec le CE mesurée en IR-ATR varie de 0,0022 à 0,0032 pour le film non recuit alors qu'elle est de 0,0108 à 0,0146 pour le film recuit de 25 min à 235°C .

Il s'agit d'un résultat clair qui montre que la méthode suggérée est significative pour un dosage des copolymères à l'interface avant saturation et d'autre part, à saturation de l'interface.

Dans les premiers échantillons étudiés et décrits plus haut, nous avons fait le choix d'une couche d'EVOH située à l'extérieure, afin de faciliter la dissolution des chaînes d'EVOH non greffées, par l'HFIP, ainsi que la réaction entre le CE et l'EVOH en surface du film. Cependant, pour étalonner la méthode, il est impossible à notre connaissance de créer des films à concentrations connues en localisant toutes les chaînes d'EVOH uniquement à la surface du PP. La seule manière de fabriquer des films à concentration d'EVOH connue est de réaliser une dispersion des chaînes d'EVOH dans une matrice de PP pur. Il est alors essentiel à la molécule de CE de pénétrer dans le film de PP pour diffuser dans toute son épaisseur afin d'atteindre et de modifier les fonctions OH de l'EVOH en fonctions ester. Nous avons donc caractérisé la diffusion du CE dans le PP.

Diffusion de la molécule de chlorure d'éthanoyle dans un film PP de $50\ \mu\text{m}$

L'un des pics correspondant à l'absorption des liaisons carbonyle C=O en présence de chlore se situe à 1809 cm^{-1} . Le PP ne réagissant pas avec le CE, ce pic peut être suivi et il révèle une éventuelle pénétration de la molécule de CE dans un film de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Aucun pic n'est décelable en IR-ATR, contrairement à ce qui se passe en IR-Transmission (figure 5.36). Le CE pénètre bien dans un film de $50\ \mu\text{m}$, sa capacité de pénétration est maximale au bout de 100 minutes et la cinétique de pénétration est sans doute limitée par la diffusion.

Toutes les conditions semblent donc réunies pour espérer effectuer un dosage quantitatif des copolymères EVOH-PP-g-AM greffés à l'interface : la capacité de modifier les fonctions alcool de l'EVOH greffées en fonction ester par le CE, une sensibilité suffisante pour détecter les copolymères EVOH-PP-g-AM à l'interface de films co-extrudés, la capacité du CE à pénétrer dans un film de $50\ \mu\text{m}$ dans des temps raisonnables pour fonctionnaliser les mélanges servant à l'étalonnage.

Dissolution sélective des films co-extrudés PP/liant/EVOH/liant/PP : validation par IR

Avant de passer à l'étalonnage de la méthode, nous revenons sur la dissolution sélective de l'EVOH. En effet, au cours de ces expériences, nous avons réalisé l'aspect « multi-fonction » du CE qui pourrait conduire à un autre résultat intéressant : la dissolution sélective des films co-extrudés dont la couche d'EVOH est à l'intérieur. Cette configuration est celle fabriquée en industrie.

Énumérons les actions de la molécule de CE avant de décrire l'étude de la dissolution sélective des cinq couches de films co-extrudés PP/liant/EVOH/liant/PP.

- Le CE modifie les fonctions alcool en fonctions ester, modification qui donne une fonction plus intéressante pour une analyse quantitative en IR-Transmission.
- L'élimination des chaînes d'EVOH adsorbées et non greffées à la surface du film est facilitée lorsque les chaînes sont estérifiées par le CE et rincées au dichlorométhane.
- Le CE pénètre dans un film de $50\ \mu\text{m}$ de PP.
- Le CE ne réagit qu'avec l'alcool et est inerte à l'anhydride maléique ou l'acide maléique.

Fort des conclusions tirées sur le CE grâce aux expériences que nous venons de décrire, nous avons analysé les films co-extrudés cinq couches de symétrie PP/liant/EVOH/liant/PP. Ils ont été

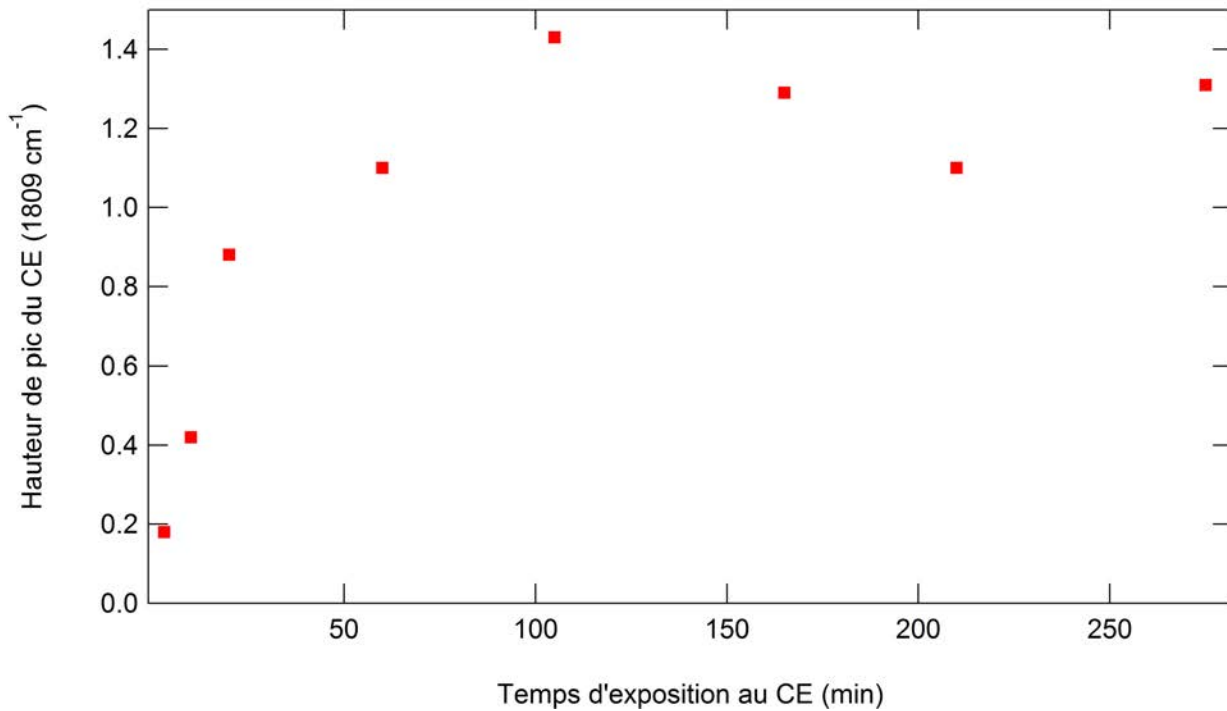


FIGURE 5.36 – Cinétique de diffusion du CE à travers un film de PP de $50 \mu\text{m}$. La hauteur du pic à 1809 cm^{-1} relevée correspond à une ligne de base formée par les points à 1857 cm^{-1} et 1761 cm^{-1} .

exposés à la vapeur du CE pendant une nuit. Dès le premier bain de dichlorométhane, le film co-extrudé se délamine, formant deux « feuilles » (P1 et P2). La figure 5.37 est un schéma simplifié pour définir les différentes faces eP1, iP1, eP2 et iP2 des « feuilles » P1 et P2. Le CE diffuse dans le film ($50/10/8/10/50 \mu\text{m}$) et réagit avec l'alcool de l'EVOH situé au cœur du film. Cette réaction affaiblit les liaisons entre les chaînes d'EVOH et ainsi les chaînes d'EVOH non greffées sont solubles dans le dichlorométhane.

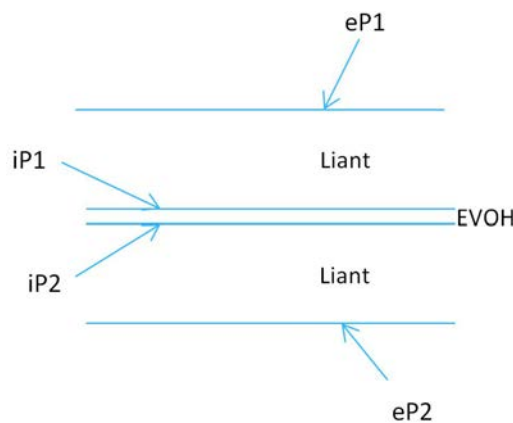


FIGURE 5.37 – Schéma explicitant les faces d'un film co-extrudé PP/liant/EVOH/liant/PP.

Une analyse IR-ATR a été faite à l'issue de chaque étape. Les résultats sont représentés sur la figure 5.38 : après une réaction d'une nuit avec le CE, le film plongé dans un bain de dichlorométhane se délamine et est analysé en IR-ATR (référence 0). Les deux « feuilles » EVOH/liant sont récoltées (P1 et P2) et les chaînes d'EVOH sont rincées dans trois baigns de dichlorométhane de 15 minutes et à chaque fois, la hauteur du pic d'ester est relevée (abscisse 1, 2 et 3). Ces films sont de nouveau mis dans l'enceinte de réaction au CE pendant trois heures puis plongés trois fois dans un bain de dichlorométhane pendant 15 minutes (abscisse 4).

La figure 5.38 (abscisse 1, 2, 3 et 4) montre bien que la modification des fonctions alcool en fonctions ester permet l'élimination des chaînes d'EVOH non greffées par des baigns successifs de

dichlorométhane car les points sont moins dispersés et au final, le pic du côté liant disparaît. La dernière étape (abscisse 4) conforte sur le fait qu'une nuit de réaction de CE est suffisant pour estérifier toutes les chaînes d'EVOH dans un film de configuration PP/PP-g-AM/EVOH/PP-g-AM/PP.

Enfin, une autre conclusion peut être tirée à l'issue de cette expérience, à savoir que les bains successifs de dichlorométhane ne détruisent pas les chaînes de copolymères à l'interface.

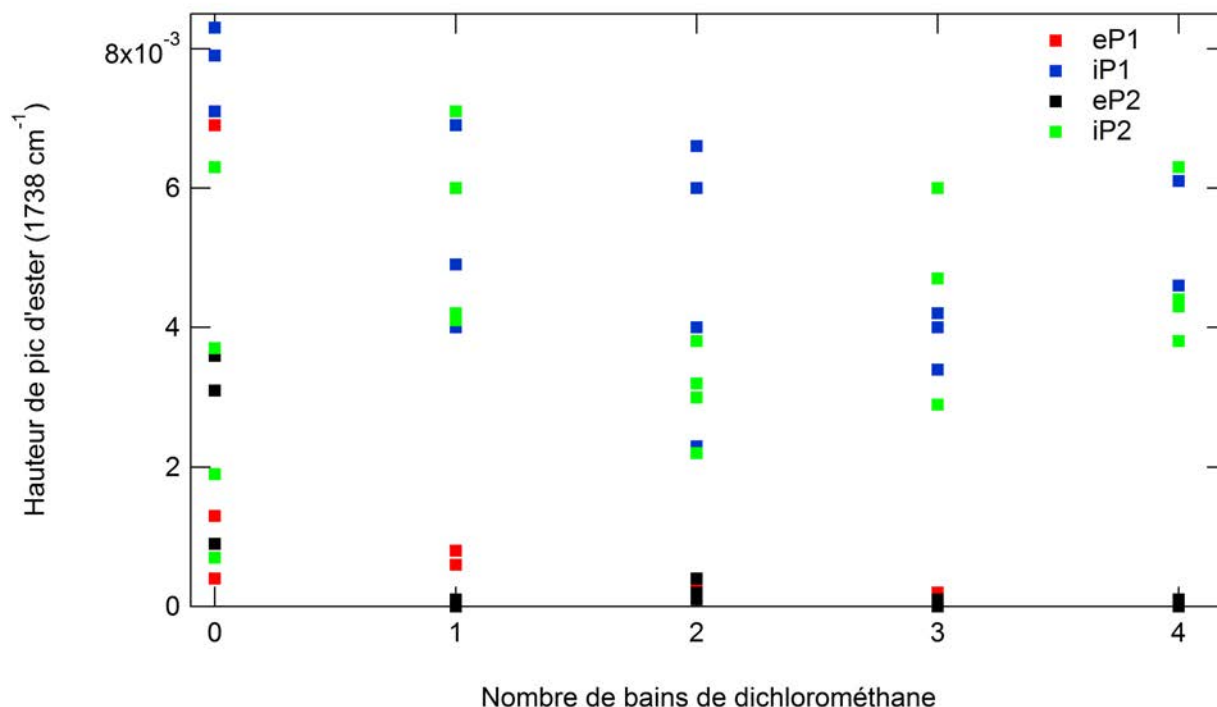


FIGURE 5.38 – Évolution de l'absorbance de l'ester à 1738 cm^{-1} en fonction du nombre de bains de dichlorométhane, en rouge pour eP1, en bleu pour iP1, en noir pour eP2 et en vert pour iP2.

5.5.3 Étalonnage des copolymères EVOH-PP-g-AM

Pour valider le dosage quantitatif, des mélanges en concentrations massiques X_{EVOH} EVOH (Evasin 3251 FS) en PP (PP RD 208 CF) connues (0,05 %, 0,1 %, 0,3 %, 0,5 %, 0,7 %, 1 % et 1,5 %) ont été réalisés au CERDATO. Tous ces films ont été repressés à $202\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (par la même méthode utilisée que pour l'étalonnage du PA6) et mis à réagir à la vapeur de CE pendant une nuit et rincé une fois dans un bain de dichlorométhane pendant quinze minutes. La courbe d'étalonnage est donnée la figure 5.40 : la hauteur des pics ester à 1738 cm^{-1} normée par la référence PP à 899 cm^{-1} , R_{EVOH} , est reportée en fonction du pourcentage massique X_{EVOH} . La ligne de base du pic d'ester est prise à partir des deux points à 1808 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} alors que celle du pic de référence est déterminée grâce aux points à 927 cm^{-1} et 880 cm^{-1} (figure 5.39).

Cette courbe d'étalonnage est décrite par la droite $y = 2,1617x - 0,0345$. On peut noter que même pour des concentrations très faibles de l'ordre de quelques pourcents, la hauteur du pic correspondant à l'ester est bien déterminable.

5.5.4 Dosage des films co-extrudés

Afin de corréliser les résultats de la caractérisation optique des films co-extrudés, à la quantité de copolymères à l'interface, nous avons dosé les copolymères à l'interface des différents films de l'étude, et cherché à lier la qualité optique et la densité de copolymères interfaciaux.

Les films co-extrudés ont été dissous de la manière exposée ci-dessus. Pour quelques films co-extrudés, le nombre de copolymère à l'interface est très faible, si bien que leur spectres bruts ne permettent pas de déterminer la quantité de copolymères à l'interface puisque le pic correspondant à l'EVOH estérifié à 1738 cm^{-1} est convolué avec d'autres pics plus intenses à 1637 cm^{-1} et 1690 cm^{-1} appartenant au PP par exemple (figure 5.41). Une étape de déconvolution est nécessaire pour tenter

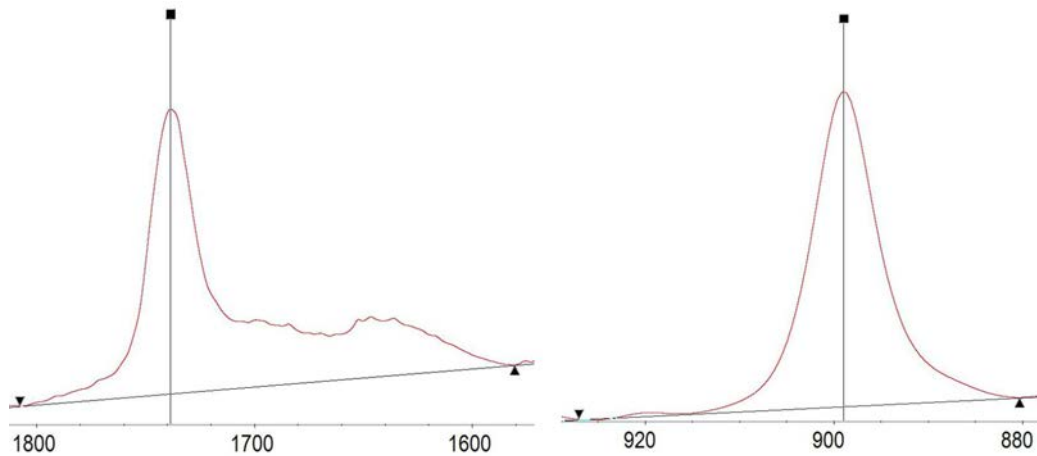
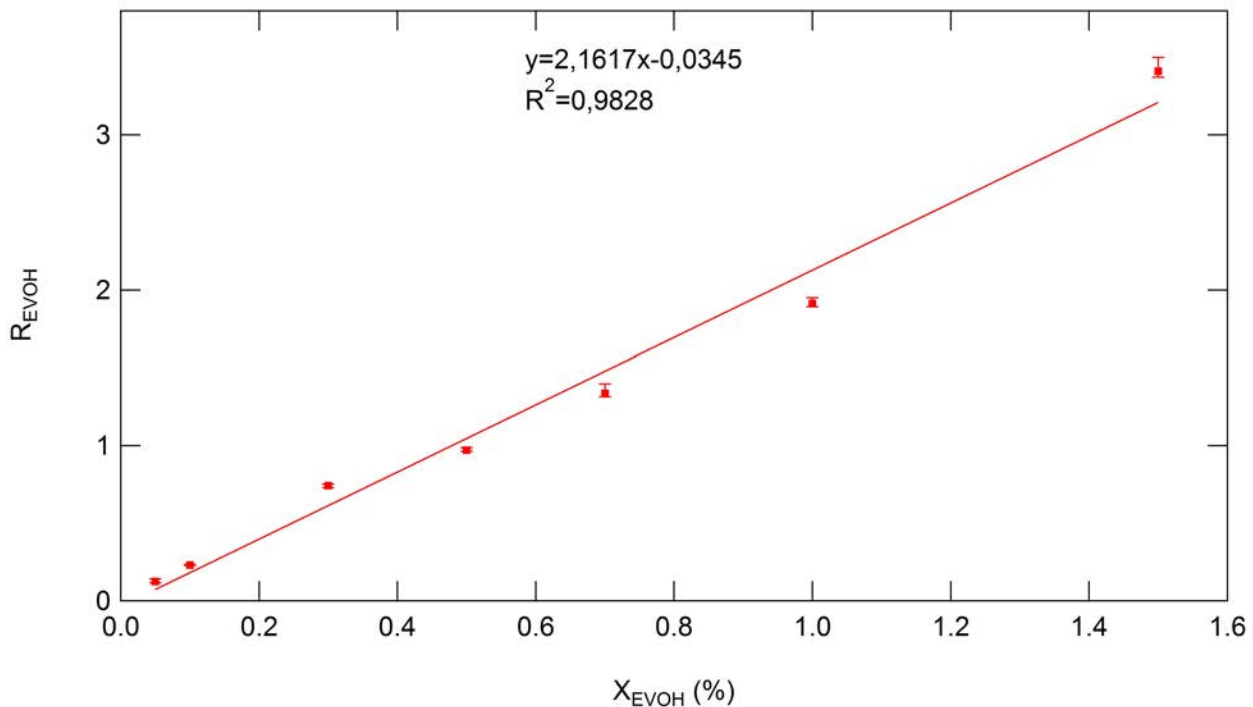
FIGURE 5.39 – Schéma de ligne de base des pics à 1738 cm^{-1} et 899 cm^{-1} .

FIGURE 5.40 – Courbe d'étalonnage pour le dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM.

de différencier la quantité de copolymères à l'interface dans les films PP/liant/EVOH/liant/PP. Les hauteurs de pics à 1738 cm^{-1} ont été relevées après une déconvolution gaussienne effectuée sous le logiciel Igor avec le *package Multi-peak fit* et normalisées par la hauteur du pic du PP à 900 cm^{-1} . La ligne de base de ce dernier pic est formée par les points à 880 cm^{-1} et 977 cm^{-1} . Pour vérifier la validité de la déconvolution, elle a été également appliquée (en supprimant tout de même la contribution correspondant à l'anhydride maléique autour de 1785 cm^{-1}) aux mélanges à concentrations d'EVOH dans le PP connues servant à tracer la courbe d'étalonnage (figure 5.42).

À l'issue de la dissolution du film co-extrudé PP/liant/EVOH/liant/PP, deux films P1 et P2 sont récoltés (figure 5.37). Les résultats sont résumés dans le tableau 5.4. Les densités de copolymères à l'interface varient de 0,041 et 0,077 chaînes par nanomètre carré sur les films analysés. La dissolution ainsi que le dosage ont été réalisés deux fois sur le film 8 (référence 8a et 8b) pour mesurer la reproductibilité de la technique. La dispersion entre les deux valeurs de dosage du film 8 est de 1 %, ce qui donne une bonne indication sur la validité des méthodes de dissolution et de dosage proposées. Les valeurs de densité de copolymères à l'interface vont être discutées dans la partie suivante.

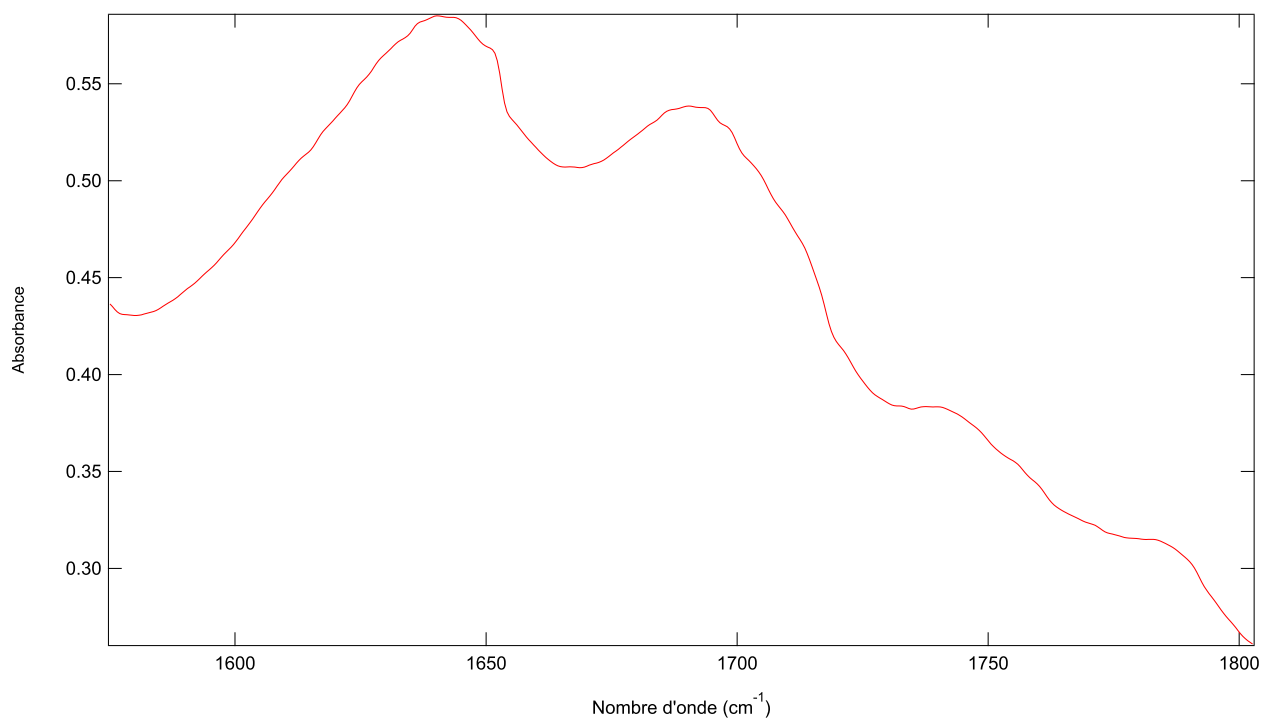


FIGURE 5.41 – Spectre entre 1800 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} d'un film co-extrudé PP/liant/PP/liant/PP dissous.

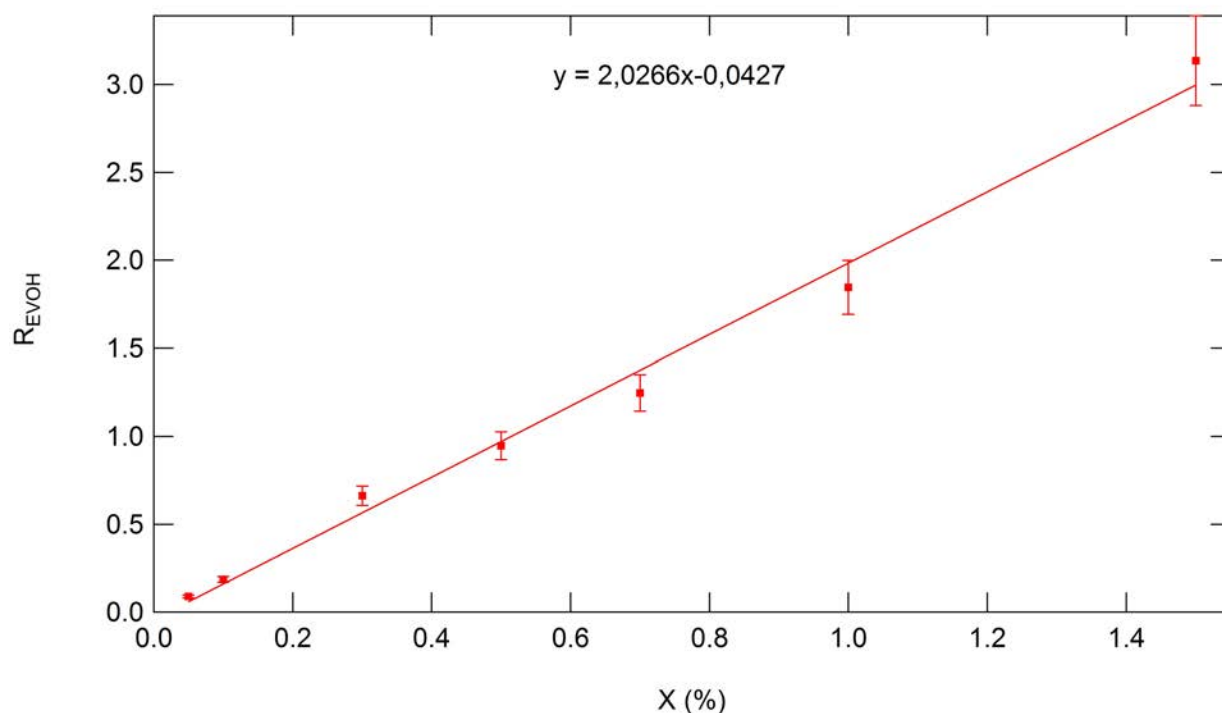


FIGURE 5.42 – Courbe d'étalonnage pour le dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM après déconvolution des pics.

5.5.5 Conclusion sur la méthode de dosage de copolymères EVOH-PP-g-AM et de la dissolution sélective

Ces résultats constituent une avancée majeure pour le dosage de copolymères à l'interface. La modification des fonctions dans le but d'obtenir un pic plus intéressant au niveau de sa localisation et de son amplitude dans le spectre d'absorbance pour le dosage quantitatif du film final peut être transposée à des films composés de matériaux différents. Résumons le protocole de dissolution sélective

Références films	Liants	Σ P1 (ch/nm ²)	Σ P2 (ch/nm ²)
1	Liant-o	0,062 ± 0,010	0,065 ± 0,009
2	Liant-3a	0,057 ± 0,007	0,063 ± 0,008
3	Liant-1b	0,077 ± 0,011	0,076 ± 0,011
4	Liant-o	0,049 ± 0,008	0,044 ± 0,009
5	Liant-3a	0,059 ± 0,009	0,054 ± 0,006
6	Liant-1b	0,070 ± 0,010	0,062 ± 0,007
7	Liant-1b	0,074 ± 0,013	0,077 ± 0,013
8a	Liant-3a	0,047 ± 0,006	0,043 ± 0,004
8b	Liant-3a	0,046 ± 0,011	0,042 ± 0,004
9	Liant-o	0,041 ± 0,004	0,043 ± 0,005

TABLE 5.4 – Résultats des dosages de films co-extrudés PP/liant/PP/liant/PP.

et la méthode de dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM à l'interface que nous proposons :

1) Le film à dissoudre est placé dans un ballon de 250 mL rempli de HFIP au 2/3 (si une des couches extérieures est composée de chaînes de EVOH), sous agitation magnétique et en conservant un bon vortex afin de maximiser le contact entre le film et l'HFIP. Cette étape élimine grossièrement les chaînes de EVOH non greffées, elle facilitera la réalisation des étapes suivantes. Elle est donc à réaliser deux fois : un premier bain de 3 heures, un deuxième bain de 18 heures. Si la couche extérieure du film n'est pas composée d'EVOH, cette étape est omise.

2) L'échantillon est ensuite séché sous azote et placé dans un dessiccateur pour un traitement sous vapeur de CE pendant 3 heures pour les systèmes dont la couche d'EVOH est à l'extérieur ou une nuit pour les systèmes dont la couche d'EVOH se trouve à l'intérieur (cette proposition est valable pour des épaisseurs externes de 60 μm et d'épaisseur interne de 5 μm). L'échantillon est en fait placé dans un petit pilulier contenant 2-3 mL de CE, le tout est recouvert d'un plus grand pilulier. Ce système de récipient est mis dans un dessiccateur sous vide partiel. Le pompage a pour but de permettre l'évaporation du CE, il faut arrêter la pompe à membrane avant l'évaporation totale des 2-3 mL de CE et laisser réagir pendant 3 heures ou une nuit. Cette étape permet de casser les liaisons hydrogènes et ainsi affaiblir les liaisons interchaînes pour former un liquide visqueux à température ambiante.

Les brins de EVOH estérifiés attachés au PP-g-AM restent fortement liés par liaison covalente alors que ceux non greffés composent un polymère fondu à température ambiante et sont facilement rinçables avec le dichlorométhane. Cette étape de lavage est constituée d'un rinçage grossier et de deux bains de dichlorométhane sous agitation pendant 15 minutes. Il est possible de vérifier que la dissolution a été bien réalisée en faisant quelques mesures en IR-ATR du côté du liant. Si un pic d'ester est observable, c'est que le rinçage des chaînes adsorbées a été mal effectué.

3) Le changement de fonction sur les mélanges de l'EVOH dans une matrice de PP se fait en une nuit avec un film d'épaisseur 50 μm .

5.5.6 Cinétique de greffage

Les différentes molécules de PP-g-AM de cette étude diffèrent à la fois par leur taille, par leur nombre de fonctions d'anhydride maléique et par leur concentration dans la formulation de liant. Le premier caractère peut jouer sur la mobilité donc la diffusion des chaînes de PP-g-AM vers l'interface, le second et le troisième aspect vont influencer la probabilité de greffage chimique entre le PP-g-AM et l'EVOH.

Nous avons donc cherché à caractériser les cinétiques de greffage du liant-1b et du liant-3a, sur l'EVOH. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de le faire sur le liant-o. Pour cela, des assemblages sans écoulement ont été réalisés à 225°C et à différents temps de recuit à l'aide du dispositif expérimental décrit dans la figure 5.24. Nous rappelons que le temps de recuit correspond à la durée pendant laquelle le liant est fondu. Cette étude a été complétée par la comparaison de la cinétique de greffage du liant-1b à différentes températures (190°C et 172°C). Remarquons qu'à 172°C, nous ne sommes plus dans des conditions d'extrusion puisqu'à cette température, l'EVOH n'est pas fondu.

La faible inertie thermique au chauffage induite par le dispositif expérimental permet de dissocier la cinétique de greffage à la cinétique de montée en température étant donné que la température passe

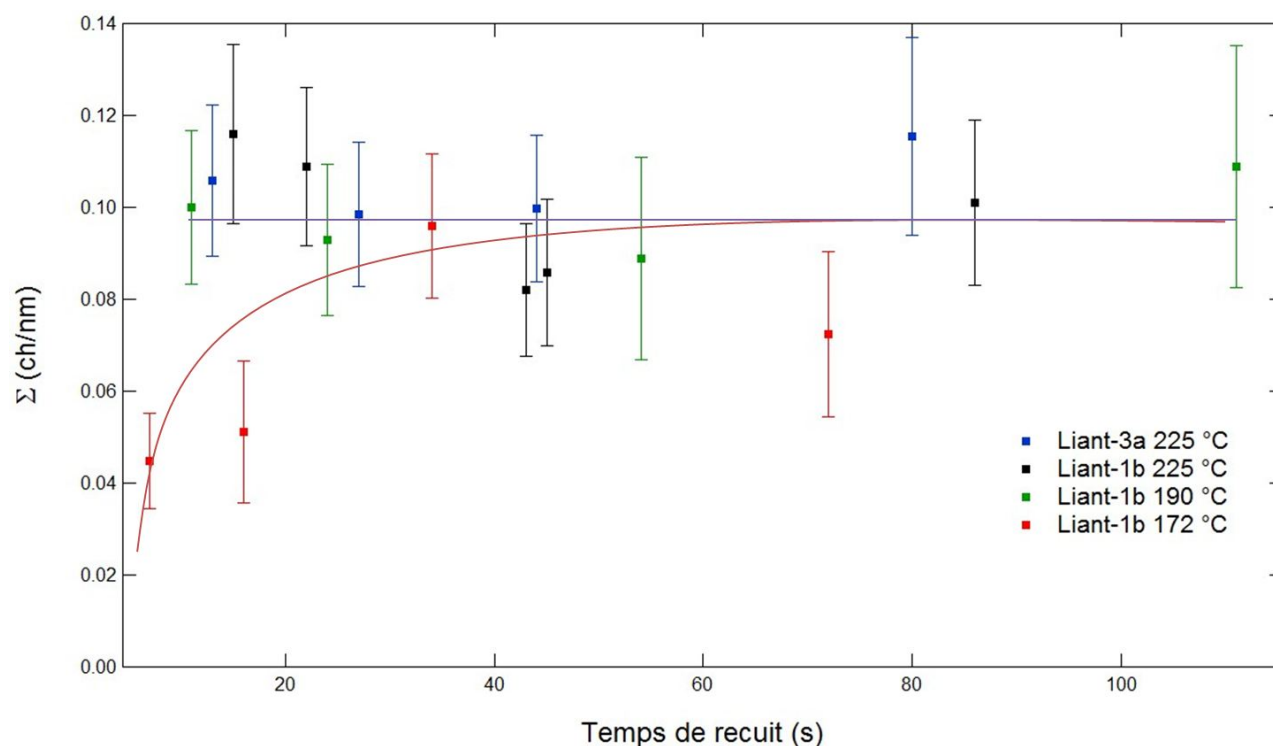


FIGURE 5.43 – Cinétique de greffage du liant-3a à 225 °C (en bleu), du liant-1b à 172 °C (en rouge), du liant-1b à 190 °C (en vert) et à 225 °C (en noir) sur l'EVOH. Les courbes rouge et violette sont présentes uniquement pour guider l'œil.

de la température ambiante à 142°C (la température de fusion du liant) en moins de deux secondes.

La figure 5.43 donne la courbe d'évolution de la densité de copolymères à l'interface en fonction du temps de recuit de l'assemblage pour deux liants sur l'EVOH. Le protocole de détermination des pics et de normalisation sont ceux exposés dans le paragraphe du dosage des copolymères à l'interface de films PP/liant/EVOH/liant/PP.

Concernant le liant-1b, à 172 °C, c'est-à-dire quand l'EVOH n'est pas fondu, une évolution de la densité de copolymères à l'interface en fonction du temps de greffage est observée. La saturation vient après seize secondes de recuit et la densité de copolymères à l'interface oscille entre 0,045 et 0,096 chaînes par nanomètre carré. Pour les températures 190 °C et 225 °C, aux temps étudiés, la densité de greffage n'évolue pas en fonction du temps de recuit. La rapidité de la réaction de greffage entre le PP maléisé et l'EVOH est telle qu'il n'est pas possible de distinguer une montée en densité de copolymères avec les temps accessibles par notre dispositif de recuit. Aucune différence n'est perceptible entre la cinétique de greffage du liant-3a à 225 °C, du liant-1b à 190 °C et à 225 °C. Nous concluons que la densité de saturation de ces liants sur un substrat fondu d'EVOH se situe entre 0,082 et 0,116 chaînes par nanomètre carré et est atteinte avant onze secondes de contact en fondu.

5.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il était impossible de doser ni les copolymères PP-g-AM-PA6 ni les copolymères PP-g-AM-EVOH par une simple mesure de l'épaisseur de la couche de liant résultante à la surface du wafer car le PP adsorbe de manière efficace sur ce dernier. La solution que nous proposons est le dosage via la fonction répétitive du PA6 pour le système PA6/liant et de l'EVOH pour le système EVOH/liant par vibration IR. Pour le premier, le dosage se fait directement sur les fonctions carbonyle C=O alors que pour le deuxième, une étape supplémentaire est nécessaire du fait du mauvais contraste des fonctions alcool. Cette étape chimique est l'estérification, elle permet d'augmenter le contraste et distinguer les vibrations O-H provenant de l'EVOH et de l'eau. Dans les deux cas, étant donné l'épaisseur nanométrique (donc une concentration très faible), il est essentiel d'empiler les interfaces pour augmenter le signal.

La mise en place de ce protocole de dosage de copolymères EVOH-PP-g-AM à l'interface a permis d'installer une méthode de dissolution sélective de l'EVOH dans les assemblages PP/EVOH.

La validation de ce protocole de dosage a aussi permis de déterminer la cinétique de greffage des liants. Cette étude a révélé que le greffage des liants étudiés saturent avant onze minutes de réaction à 225 °C pour le liant-3b et à 225 °C et 190 °C pour le liant-1b.

Le dosage des films co-extrudés PP/liant/EVOH/liant/PP et la cinétique de greffage de copolymères interfaciaux sont deux informations précieuses et est la base de la discussion du chapitre suivant portant sur les mécanismes de la déstabilisation des interfaces internes.

Chapitre 6

Discussion générale

Avant de conclure ce mémoire, nous souhaitons revenir sur les principaux résultats présentés et discutés séparément au cours des trois chapitres précédents, afin, en corrélant ces résultats, de tenter de dégager des pistes de compréhension des mécanismes physico-chimiques conduisant au défaut de granité. En effet, l'accès à un dosage quantitatif de la densité de copolymère interfacial ouvre la porte à l'identification du rôle joué par ces copolymères, aux échelles moléculaires, sur la plus ou moins grande aptitude des assemblages à développer ce défaut de granité.

Nous procéderons en trois temps. Nous commencerons par examiner s'il est possible de corréler la qualité optique des films, telle que caractérisée par le test de la mire ophtalmologique, avec la valeur plus ou moins grande de la densité de copolymère interfacial. Nous chercherons ensuite s'il est possible de corréler les quelques données de tension interfaciale que nous avons obtenues avec ces valeurs de densité de copolymère, compte tenu des informations sur les cinétiques de greffage présentées en fin du chapitre 5. Enfin, nous dégagerons la signification de l'ensemble de ces résultats du point de vue des mécanismes de déstabilisation des interfaces internes de films tri-couches et en matière de sensibilité plus ou moins grande des assemblages à présenter un défaut de granité.

6.1 Corrélation qualité optique des films et densité de copolymères à l'interface

Nous avons montré au chapitre 3 qu'il était possible d'évaluer de manière objective la gravité du défaut de granité à partir de la note obtenue au test de la mire ophtalmologique. Rappelons que les notes les plus basses correspondent aux films les moins transparents (figures 3.10 et 3.11 du chapitre 3). Nous avons montré en figure 3.14 qu'il existait une corrélation claire entre l'amplitude des variations relatives de l'épaisseur du film central des films tri-couches examinés et la note de mire. Plus cette variation d'amplitude est forte, plus la note de mire est faible.

La figure 6.1 reprend les films analysés du point de vue de la note de mire ophtalmologique mais en cherchant à dégager une éventuelle corrélation avec les densités de copolymère à l'interface de tous ces films. Il apparaît clairement sur la figure 6.1 que *la qualité du film augmente quand la densité de copolymère diminue*.

Les films les plus mauvais pour ce qui est de la transparence sont tous constitués avec le liant-1b et ont les plus fortes densités de copolymère à l'interface. Les deux autres blocs sur la figure correspondent à des films formés avec soit le liant-0 soit le liant-3a. Il est à noter que le film 7I n'a pas été représenté dans la figure 6.1. Nous en discuterons dans le paragraphe « mécanisme de déstabilisation des interfaces internes ». La figure montre de manière franche que, pour un même liant, les meilleurs films (note 5) sont ceux qui portent moins de copolymères à l'interface.

Nous pouvons noter que tous les films examinés qui se retrouvent avec une note de 1 ou 3, à l'exception du film 7, ont été co-extrudés avec des paramètres machine, conduisant à un temps ouvert à la réaction de greffage de 30 ou 33 secondes, donc nettement plus long que le temps nécessaire à saturer l'interface aussi bien pour le liant-1b que pour le liant-3a, d'après les résultats que nous avons obtenus sur la cinétique de greffage et présentés la figure 5.43.

Le fait que les films contenant le liant-3a aient *in fine* une densité de copolymère interfacial inférieure à la densité à saturation est donc sans doute la marque d'une dilution importante de ces

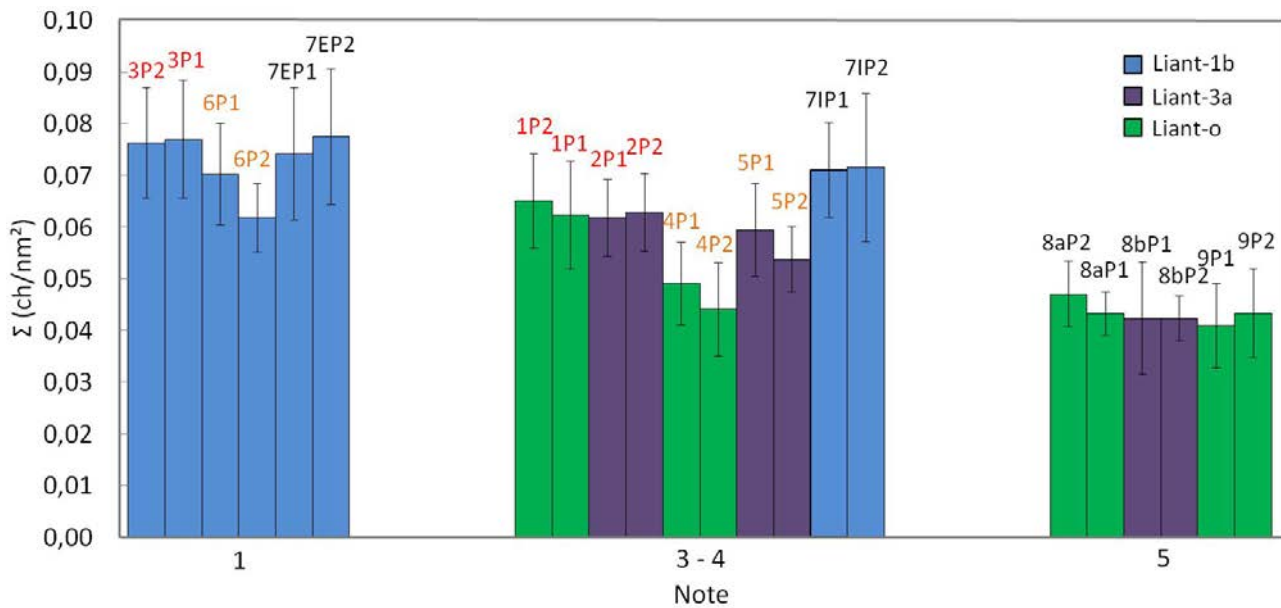


FIGURE 6.1 – Corrélation entre la densité de copolymère à l’interface et la qualité du film noté à partir de la mire définie dans le chapitre 3. Les références sont composés d’un chiffre indiquant la référence du film, de P1 ou P2 indiquant la « feuille » du film, les couleurs correspondent aux conditions *process*. En rouge, des conditions *process* donnant **33 secondes** de temps de séjour, en orange, des conditions *process* donnant **31 secondes** de temps de séjour et en noir, des conditions *process* donnant **7 secondes** de temps de séjour.

copolymères aux moments de la création de surface subit par le film au cours de la co-extrusion (nous n’avons pas pu étudier la cinétique de greffage du liant-1b sur l’EVOH mais le raisonnement est semblable). Les deux endroits de la ligne de co-extrusion qui imposent une augmentation de l’aire d’interface se trouvent juste après la filière et, plus nettement, au niveau de l’air gap [32]. Sous l’effet d’un fort étirement dans l’air gap, et d’un très court temps passé dans l’air gap afin de ne pas permettre un surgreffage durant cet étirement final, conformément à ce qui a été mis en évidence pour le couple PA6/liant par T. Barraud dans sa thèse [36], la densité en copolymère à l’interface se trouve inférieure à la saturation à la fin de la ligne de co-extrusion.

6.2 Corrélation entre greffage et tension interfaciale

Nos mesures de densité de copolymère interfacial formé ont mis en évidence, pour le liant-1b, une cinétique de greffage rapide, aussi bien à 190 °C qu’à 225 °C, puisque la saturation de l’interface est atteinte en moins de onze secondes. Il en est de même pour le liant-3a à 225 °C. Ceci signifie que dès que les gouttes observées pour la mesure de tension interfaciale sont âgées de plus de onze secondes d’âge, cette mesure est faite à interface initiale saturée.

Plusieurs temps caractéristiques doivent être maîtrisés avant l’interprétation des données de tension interfaciale. Nous définissons :

- Le temps de relaxation de la goutte τ_2 défini dans le chapitre 4. Il dépend de la tension interfaciale et des forces visqueuses mises en jeu pour la goutte et la matrice de polymère lors de l’expérience de relaxation d’une goutte déformée.
- Le temps d’expérience, dans l’expérience de relaxation d’une goutte déformée, qui correspond à la durée pour laquelle le système est à la température d’analyse.
- Le temps de réaction de greffage déterminé par l’étude de cinétique de greffage du chapitre précédent. Il est inférieur à onze secondes pour le liant-3a et le liant-1b pour des températures supérieures à 190 °C.

Nous avons vu que le temps d’expérience (plusieurs dizaines de minutes) est largement supérieur au temps de réaction de greffage. De plus, comme il y a un temps de plusieurs minutes voire plusieurs

centaines de minutes entre la création de la goutte et son repérage dans le champ du microscope, les gouttes observées sont toutes à interface saturée en copolymères avant que l'on impose la déformation.

Cependant, même si l'interface initiale de la goutte est saturée en copolymère, le fait de travailler avec un système réactif peut largement perturber la mesure de tension interfaciale. Cela peut même éventuellement conduire à une non-symétrie du système. En effet, dans les formulations de liant utilisées, les chaînes de PP-g-AM sont fortement diluées dans la matrice PP. Une petite goutte de liant immergée dans l'EVOH peut ainsi avoir épuisé ses chaînes de PP-g-AM avant saturation de l'interface alors que ce ne sera pas le cas pour une petite goutte d'EVOH dans une matrice de liant (qui contient une quantité de chaînes PP-g-AM bien supérieure). Ceci permet ainsi de jeter un regard nouveau sur les valeurs de tension interfaciale obtenues par inversion de systèmes dans la méthode de la relaxation des gouttes cisailées.

Indépendamment de ces questions de non-symétrie, pour interpréter les mesures de tension interfaciale obtenues par la méthode de relaxation d'une goutte déformée, il s'agit, comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 4, de savoir si l'interface évolue ou non, à cause du greffage, au cours de la mesure.

Nous venons de voir que l'interface initiale, avant déformation de la goutte est saturée, puisque la cinétique de greffage est rapide, et que « l'âge » de toutes les gouttes étudiées est très supérieur à onze secondes. Toutefois, la déformation de la goutte nécessaire à la mesure s'accompagne d'une augmentation de l'aire d'interface, et donc correspond à une désaturation de cette dernière. Si le temps de relaxation de la forme de goutte est long devant le temps nécessaire à la re-saturation de l'interface, alors la mesure de la tension interfaciale correspondra à une interface saturée, et elle devrait se traduire par une cinétique de relaxation de la forme de la goutte bien exponentielle. Si au contraire, le temps de relaxation de la forme de goutte est très court devant le temps de saturation de l'interface par greffage, on aura accès, toujours avec une relaxation simplement exponentielle, à une valeur de tension interfaciale d'interface non saturée, et qui peut donc dépendre du degré de déformation initial de la goutte. Enfin, si les cinétiques de relaxation et de greffage ont des temps caractéristiques comparables, la relaxation de la forme de la goutte devrait être non simplement exponentielle, avec une cinétique initiale plus rapide (forte tension interfaciale associée à une interface non saturée) qu'aux temps longs. Afin de comparer, pour toutes les gouttes et les liants étudiés, les différents temps caractéristiques du système, nous avons repris les tableaux 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 et 6.5 donnant les valeurs de tension interfaciale déjà présentées au chapitre 4, en supprimant les valeurs pour lesquelles l'ajustement n'est pas parfaitement exponentiel sur toute la durée de la relaxation. Nous avons ajouté en dernière colonne le temps de relaxation de la forme de la goutte.

Liant-o/EVOH à 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps de relaxation (s)
goutte 1b	18,9	29,7
goutte 1c	17,2	32,6
goutte 1d	16,3	34,4

TABLE 6.1 – Résultats de la tension interfaciale et du temps de relaxation sur le système liant-o/EVOH à 200 °C.

Liant-o/EVOH à 210 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps de relaxation (s)
goutte 1b	22,3	19,0
goutte 1c	18,5	22,7
goutte 1d	16,9	24,8
goutte 2a	22,3	15,7
goutte 2b	21,5	16,3
goutte 2d	15,7	44,8
goutte 2e	12,3	52,6

TABLE 6.2 – Résultats de la tension interfaciale et temps de relaxation sur le système liant-o/EVOH à 210 °C.

Avant de discuter d'un lien éventuel entre la tension interfaciale et la densité de copolymère,

EVOH/Liant-3a à 210 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps de relaxation (s)
goutte 2d	3,8	13,9

TABLE 6.3 – Résultats de la tension interfaciale sur le système EVOH/Liant-3a à 210 °C.

Liant-1b-L1 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps de relaxation (s)
goutte 2d	13,9	11,3
goutte 2e	13,8	11,4
goutte 2f	13,5	11,6
goutte 6b	20,5	4,5
goutte 6f	17,8	5,1
goutte 7a	18,6	4,1
goutte 7b	20,5	3,8

TABLE 6.4 – Résultats de la tension interfaciale et du temps de relaxation sur le système liant-1b-L1/EVOH à 200 °C.

Liant-1b2/EVOH 200 °C	Tension interfaciale (mN/m)	Temps de relaxation (s)
goutte 2b	27,9	3,0

TABLE 6.5 – Résultats de la tension interfaciale et du temps de relaxation sur le système liant-1b2/EVOH à 200 °C.

discutons des données validées en comparant ces temps de relaxation par rapport à ceux de la cinétique de greffage (saturation se fait en moins de onze secondes).

Pour le système EVOH/liant-3a à 210 °C (tableau 6.3), la relaxation de la goutte 2d est supérieure à onze secondes, ce qui va dans le sens de la saturation de la surface de la goutte. La valeur 3,8 mN/m est donc la valeur de la tension interfaciale à saturation en copolymère.

Dans le cas de liant-1b-L1 à 200 °C (tableau 6.4), deux cas se présentent. Le temps de relaxation de la goutte 2 est d'environ 11 secondes et ceux des gouttes 6 et 7 est d'environ 4 secondes. La goutte 2 semble mesurer une tension interfaciale à interface saturée alors que les gouttes 6 et 7 semblent mesurer une tension interfaciale à interface non saturée. Les valeurs de ces trois gouttes peuvent également refléter le scénario suivant. Les gouttes 2, 6 et 7 viennent de la même déstabilisation de Rayleigh. Un greffage hétérogène le long de la grosse goutte initiale peut être facilement imaginé, ce qui a causé un cisaillement de deux types de goutte (la goutte 2 d'un côté et les gouttes 6 et 7 d'un autre côté) à un état de saturation différent lors des premiers instants de l'analyse. Et la relaxation rapide d'environ 4 secondes des gouttes 6 et 7 n'ont pas laissé le temps aux copolymères de se créer à l'interface afin d'atteindre la même tension interfaciale que la goutte 2. Ce qui peut expliquer l'écart de tension interfaciale entre la goutte 2 et les gouttes 6 et 7.

Concernant le système liant-1b2/EVOH à 200 °C (tableau 6.5), le temps de relaxation très inférieur à onze secondes et la tension interfaciale de 27,9 mN/m mesurée semble indiquer que la mesure a été faite à interface non saturée. Cependant, cette valeur semble excessivement élevée. Si la goutte est loin de la saturation, un gradient de tension interfaciale peut être présent tout autour de la goutte car les copolymères ne se greffent pas de manière uniforme sur la goutte. Ainsi, l'effet Marangoni qui se traduit par le déplacement des copolymères des régions à forte densité de copolymères, donc à faible tension interfaciale (au niveau de la pointe de la goutte) vers les régions à faible densité de copolymères (au niveau du corps de la goutte), peut accélérer la relaxation de la goutte et donc tend à augmenter la tension interfaciale du système.

Enfin, pour le liant-o/EVOH (tableaux 6.1 et 6.2), même si la cinétique de greffage n'a pas pu être étudiée, nous voyons que la relaxation de ces gouttes est bien exponentielle avec le temps et la diminution de la tension interfaciale au cours du temps nous indique certainement une mesure de la tension interfaciale sur des interfaces saturées. La similitude des valeurs de tension interfaciale à 200 °C et 210 °C est révélateur du comportement semblable vis-à-vis du greffage du liant-o sur l'EVOH à ces deux températures. Il est donc vraisemblable que la baisse de la tension interfaciale soit bien la traduction d'une cinétique de greffage.

Nous pouvons donc tirer des différences de comportement des liants sur la tension interfaciale. La première est la tension interfaciale très basse du système EVOH/liant-3a par rapport aux deux autres liants. Le deuxième résultat important est la cinétique de tension interfaciale pour le liant-o/EVOH. Malheureusement, il est difficile de conclure sur la tension interfaciale du liant-1b/EVOH.

6.3 Mécanisme de déstabilisation des interfaces internes

Le paragraphe a pour but de dégager les conditions de *process* qui pourraient causer la déstabilisation de l'interface.

Nous remarquons que tous les films qui ont la note de 5 lors du test de la mire ophtalmologique correspondent à des paramètres de co-extrusion conduisant à un temps ouvert à la réaction de sept secondes, pointant ainsi de façon claire une piste pour ajuster les paramètres machine afin de réduire le temps de réaction, tout en permettant de former à l'interface, une quantité minimale nécessaire de copolymères assurant la tenue mécanique souhaitée pour les films.

De plus, pour des conditions de *process* analogue, nous voyons clairement que les liants ne sont pas égaux quant à la qualité optique et donc au nombre de copolymères à l'interface. L'origine se trouve certainement au niveau de la structure des copolymères à l'interface car en fonction du nombre de groupements anhydride maléique sur la chaîne de PP, des greffages multiples sont certainement plus ou moins favorisés.

Il est à noter que la densité de greffage semble ne pas être le seul facteur qui influe sur la présence et la taille des défauts de granité. En effet, le film 7 est le film dont la qualité optique est différente au centre et aux extrémités du film (note de 4 pour le centre et 1 pour les extrémités du film). La densité de copolymère à l'interface du film 7 au centre est de $0,071 \text{ ch/nm}^2$ et $0,074 \text{ ch/nm}^2$ aux les extrémités. La différence n'est pas significative. Ce résultat met certainement en avant l'influence de l'histoire de l'écoulement sur le défaut étudié.

Nous voyons nettement apparaître ici l'importance de maîtriser deux aspects :

- la cinétique de greffage, aux temps plus courts que ce que nous avons pu réaliser. En ayant mis au point la méthode de dosage, notre étude constitue la première marche d'un tel programme. Il reste à raffiner les modes de chauffage/refroidissement des assemblages pour pouvoir suivre le greffage aux temps courts.
- la modélisation numérique hydrodynamique et thermique en injectant les données, incluant la réaction de greffage interfacial, comme amorcée dans les travaux de T. Barraud [36], afin d'optimiser les paramètres procédés, en termes de densité de copolymère interfacial dans le film final.

Concernant les données de tension interfaciale, même s'il est difficile de croire les valeurs absolues mesurées, il apparaît clair qu'elles sont positives et donc, les systèmes étudiés dans cette thèse sont différents que ceux étudiés par Jiao *et al.* [22] et Kim *et al.* [23] où la tension interfaciale de leur système s'annule et provoque une émulsification spontanée qui rugosifie l'interface. La déstabilisation de l'interface est donc moins importante dans notre cas et la longueur d'onde caractéristique de ces instabilités est de l'ordre de la dizaine de micromètres, soit mille fois supérieure au système de Kim *et al.* [23].

6.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que la possibilité de réaliser une dissolution sélective de l'EVOH sur les films tri-couches et de mesurer la densité de copolymère interfacial pour les systèmes liant/EVOH, a permis d'établir une corrélation claire entre la force du défaut de granité, caractérisé globalement par le test de la mire ophtalmologique, et la quantité de copolymère interfacial formé lors du *process* de co-extrusion, durant le temps ouvert à la réaction.

La validation de la méthode de dosage a également permis de révéler une indication sur la borne supérieure du temps de greffage à saturation de l'interface. Grâce à cette donnée, nous avons pu valider ou annuler des valeurs de tension interfaciale mesurées par la méthode de relaxation de la forme de goutte. Cette validation a conduit à confirmer, pour un liant, qu'il était éventuellement possible d'avoir accès à la cinétique de greffage via la mesure de tension interfaciale, mais il convient d'être prudent,

et d'avoir accès aux différents temps caractéristiques du système pour interpréter correctement les données.

Nous voyons ainsi que notre étude ouvre la voie à une modélisation du *process*, et donc à l'identification des bons paramètres de la co-extrusion afin d'optimiser les propriétés optiques et mécaniques.

Conclusion et perspectives

Les défauts optiques présents dans la co-extrusion PP/liant/EVOH/liant/PP ont été étudiés dans cette thèse. Notre but était d'identifier, ce qui, à l'échelle moléculaire, était responsable des défauts afin de proposer des pistes pour supprimer ou diminuer leur quantité ou leur amplitude. Des films à qualité optique acceptable et d'autres à qualité non acceptable ainsi que des films sans copolymères à l'interface ont été co-extrudés dans le cadre de ce travail de recherche et, lors du début de ce travail de thèse, plusieurs hypothèses avaient été proposées pour imaginer ce qui pouvait être la cause des différences de transparence : une cristallinité modifiée par la présence des copolymères, des instabilités hydrodynamiques, une émulsification spontanée.

Pour définir les conditions d'expérience sur la caractérisation physico-chimique des matériaux utilisés, nous avons dans un premier temps procédé de manière systématique à la caractérisation des produits disponibles. En particulier, les propriétés thermodynamiques ainsi que les propriétés rhéologiques ont été déterminées. Cette étape a permis de mettre en évidence la mauvaise stabilité thermique de l'EVOH et de confirmer sa tendance hygroscopique. Ceci conduit à définir des protocoles clairs (temps de séchage, temps ouvert aux expériences avant dégradation...).

Nous avons, dans un second temps, mis en place un test objectif de la qualité optique des films grâce à l'utilisation d'une mire ophtalmologique. Si ce test peut paraître simple, il a l'avantage de pouvoir être réalisé directement lors de l'extrusion et sera adapté par nos collaborateurs du CEMEF pour caractériser les défauts de co-extrusion sur des films non encore refroidis sur les rouleaux de co-extrusion. Nous avons classé les films par groupe de qualité : les très bons films, les bons films, les films de qualité intermédiaire et les très mauvais films. Nous avons montré que les défauts n'étaient pas dus à des changements de cristallinité. Ce classement nous a ensuite permis de relier les défauts au liant utilisé et aux paramètres de la co-extrusion. Nous avons ainsi remarqué que le défaut de granité est systématiquement absent dans les systèmes sans copolymère et toujours présent dans les systèmes réactifs. L'étude systématique de l'épaisseur interne s'est conclue par une corrélation entre la variation de l'épaisseur interne et la qualité optique : la qualité optique diminue avec l'augmentation de l'amplitude de variation d'épaisseur interne.

L'objectif de cette thèse étant de relier la qualité optique des films au niveau macroscopique à des phénomènes se déroulant à l'échelle nanométrique, nous avons cherché à caractériser finement la nature des interfaces. Pour éviter de devoir utiliser l'XPS, technique utilisée historiquement dans le groupe, mais qui nécessite un dispositif expérimental coûteux qui n'est pas disponible en routine, nous avons mis en place un protocole de dosage des copolymères EVOH-PP-g-AM fondé sur la spectroscopie infrarouge. Il est également impossible de doser par les chaînes d'EVOH ou de PP-g-AM par manque de contraste. Nous avons alors proposé une méthode originale fondée sur la modification chimique des fonctions OH. Plus précisément, nous avons créé des fonctions ester qui présentent l'avantage d'avoir des pics caractéristiques en infrarouge dans la bande 1738 cm^{-1} , non présente sur les spectres IR du PP ou du liant. Nous avons ainsi obtenu une sensibilité à la présence de copolymères à l'interface beaucoup plus grande et pu réaliser des dosages sur une quantité très faible (ici jusqu'à environ $0,041\text{ ch/nm}^2$). Il est notable que cette technique de dosage des copolymères sur films extrudés est désormais utilisée en routine au CERDATO et constitue un outil pour la compréhension des mécanismes de tenue mécanique d'assemblage extrudés qui va au-delà de la question de l'instabilité de granité.

Néanmoins, nous avons appliqué cette technique de dosage en vue de la compréhension du granité. Ceci nous a ainsi permis clairement d'obtenir une corrélation entre la quantité de copolymère formé à l'interface et les défauts de transparence dont le détail des résultats a été donné dans le chapitre 6 de cette thèse.

Ceci ouvre une perspective naturelle à ce travail qui est la modélisation complète de la quantité

de copolymère à l'interface pour des films en cours d'extrusion. Une telle modélisation nécessite de connaître l'évolution du profil de température et les effets de dilutions dans des films en cours d'extrusion. Arkema dispose en interne de tels logiciels. Couplée aux mesures de cinétiques de greffage sur des interfaces statiques, une première modélisation pourrait être envisagée. Néanmoins, des résultats antérieurs de H. Bondil-kiparissoff [32] et T. Barraud [36] mettent en évidence la possibilité de surgreffage lors du *process* qui peuvent être désormais étudiés grâce à l'utilisation conjointe de la technique de dosage simple mise au point dans cette thèse et à l'outil expérimental d'étirage de films développé lors de la thèse de T. Barraud.

Si ce travail apporte un certain nombre de réponses aux questions posées, il amène aussi naturellement des questions. Tout d'abord sur le mécanisme qui permet de passer d'une grande quantité de copolymère à l'interface à un défaut macroscopique. L'hypothèse sous-jacente au travail présenté était qu'un abaissement très fort de la tension interfaciale puisse être responsable, dans certains cas, de la naissance du défaut. Nos mesures de ce point de vue, ont montré la difficulté d'avoir des informations quantitatives sur la tension interfaciale d'un système réactif. Cependant, couplées à ce que nous avons appris des mesures de cinétique de greffage, il nous a été possible de dire qu'aucun film ne semblait avoir une tension interfaciale nulle, invalidant l'hypothèse d'émulsification spontanée.

C'est l'équipe du CEMEF qui est en charge de la proposition d'un modèle hydrodynamique pour déterminer quel type de condition aux limites entre Liant/EVOH pourrait créer les instabilités que nous avons caractérisées. Ceci s'appuie à la fois sur des modélisations de mécanique des fluides mais aussi sur des observations désormais possibles suite au développement d'une filière transparente pour ces systèmes.

Nous avons ainsi pu identifier les perspectives à court terme de ce travail pour pouvoir répondre à la question posée par le projet ANR auquel nous avons participé.

À plus longue échéance, une étude du rôle des copolymères aux interfaces sur la stabilité des films dans le cadre des films multi-extrudés [123] d'épaisseur nanométrique peut-être envisagée. Si, jusqu'à présent, la plupart des films nanocouches fabriqués se font en l'absence d'agent compatibilisant, l'introduction de compatibilisant, pourra, comme nous avons pu le voir dans ce travail, conduire à des effets dramatiques sur les propriétés de films d'épaisseur nanométrique.

Annexe

Courbes rhéologiques : module de conservation et de perte en fonction de la fréquence

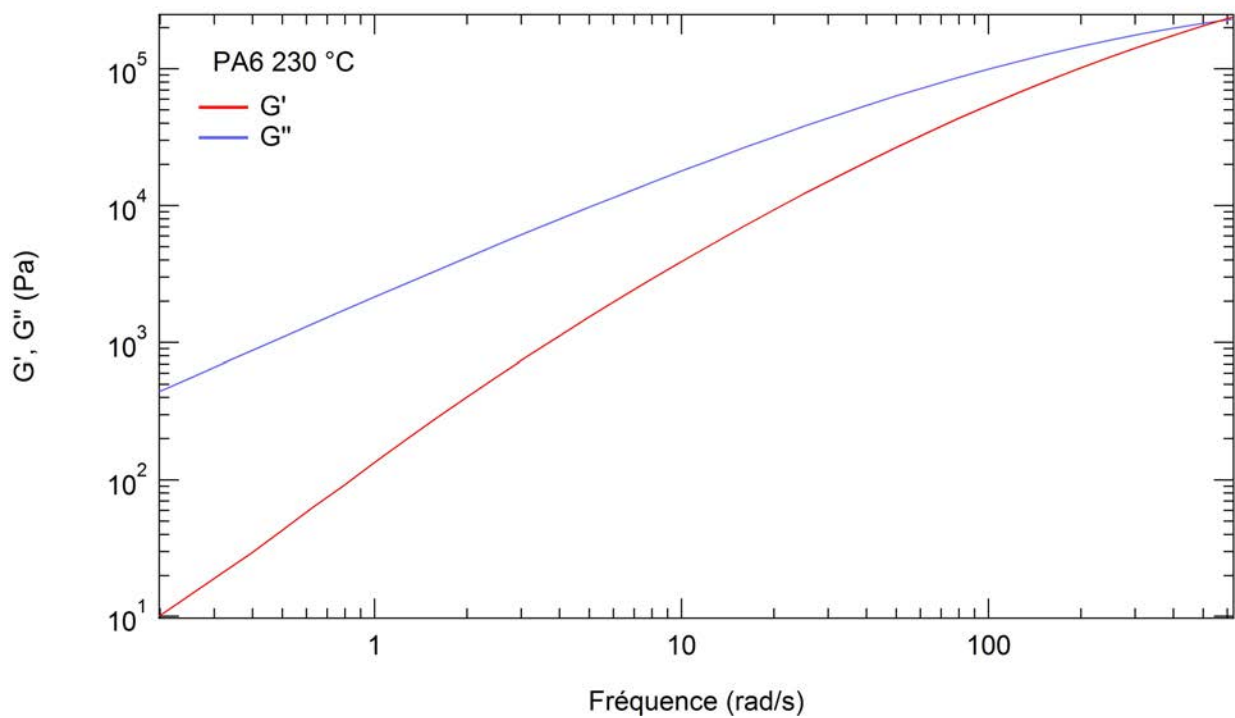


FIGURE 1 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du PA6 Ultramid B36 LN à 230 °C.

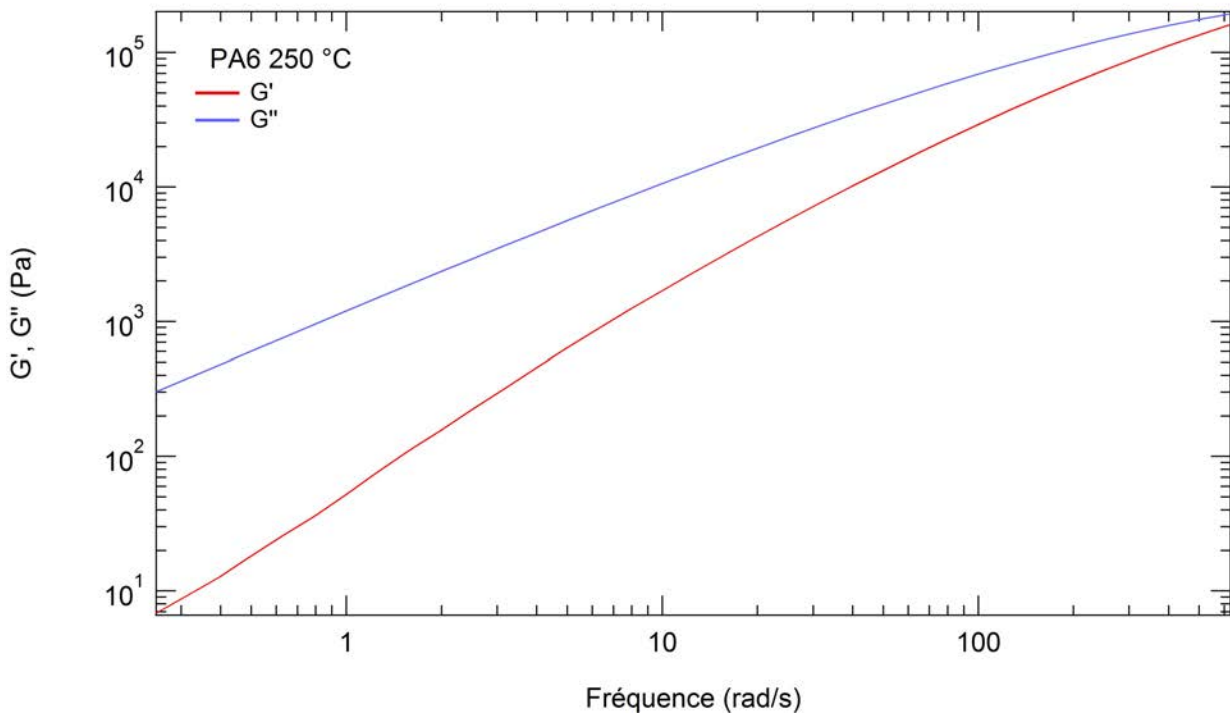


FIGURE 2 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du PA6 Ultramid B36 LN à 250 °C.

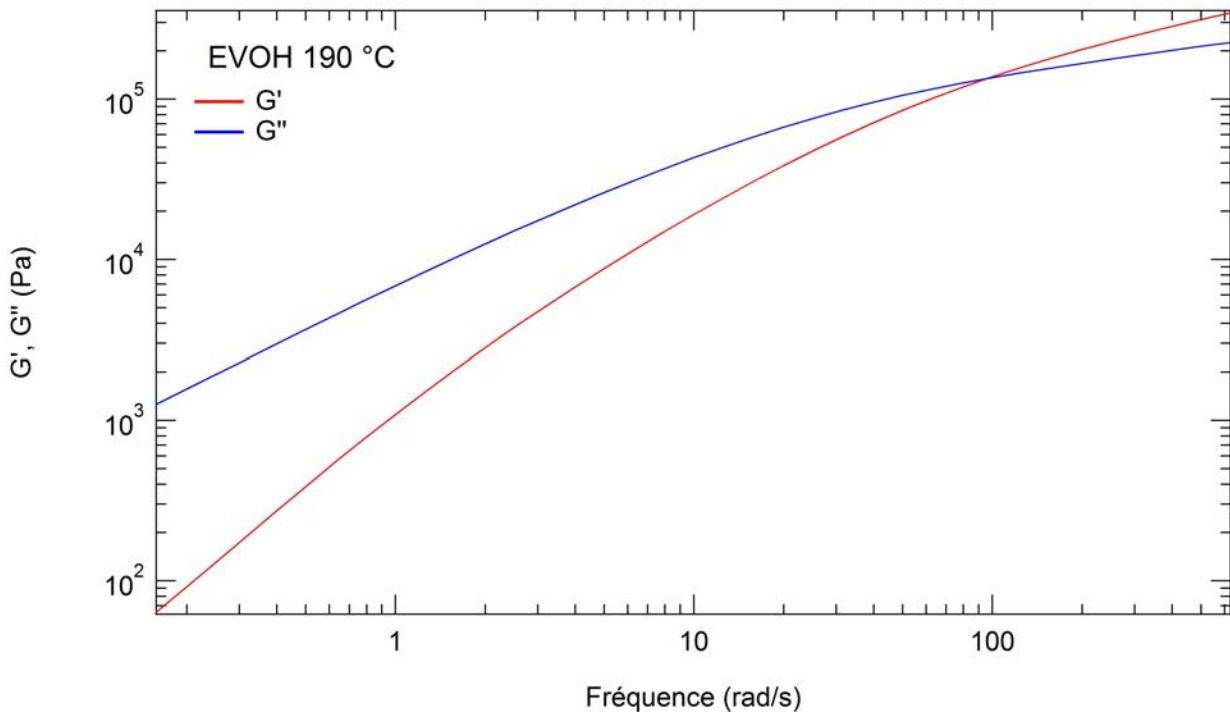


FIGURE 3 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence de l'EVOH EVASIN 3251FS à 190 °C.

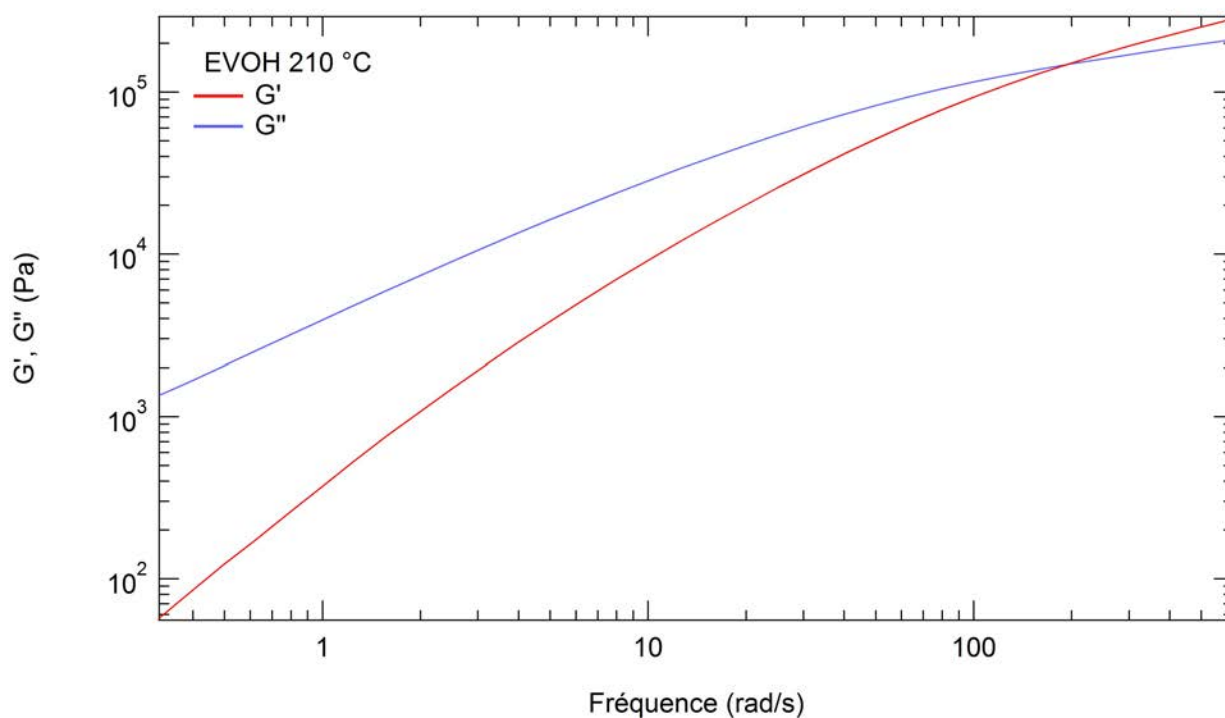


FIGURE 4 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence de l'EVOH EVASIN 3251FS à 210 °C.

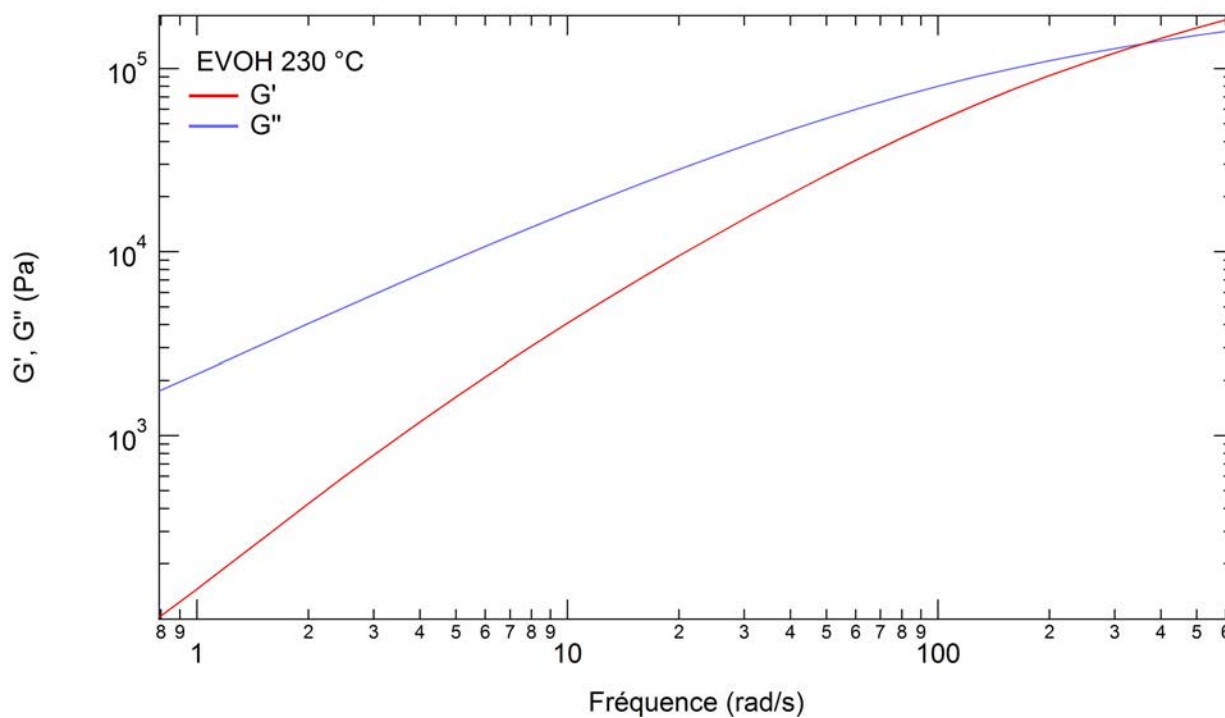


FIGURE 5 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence de l'EVOH EVASIN 3251FS à 230 °C.

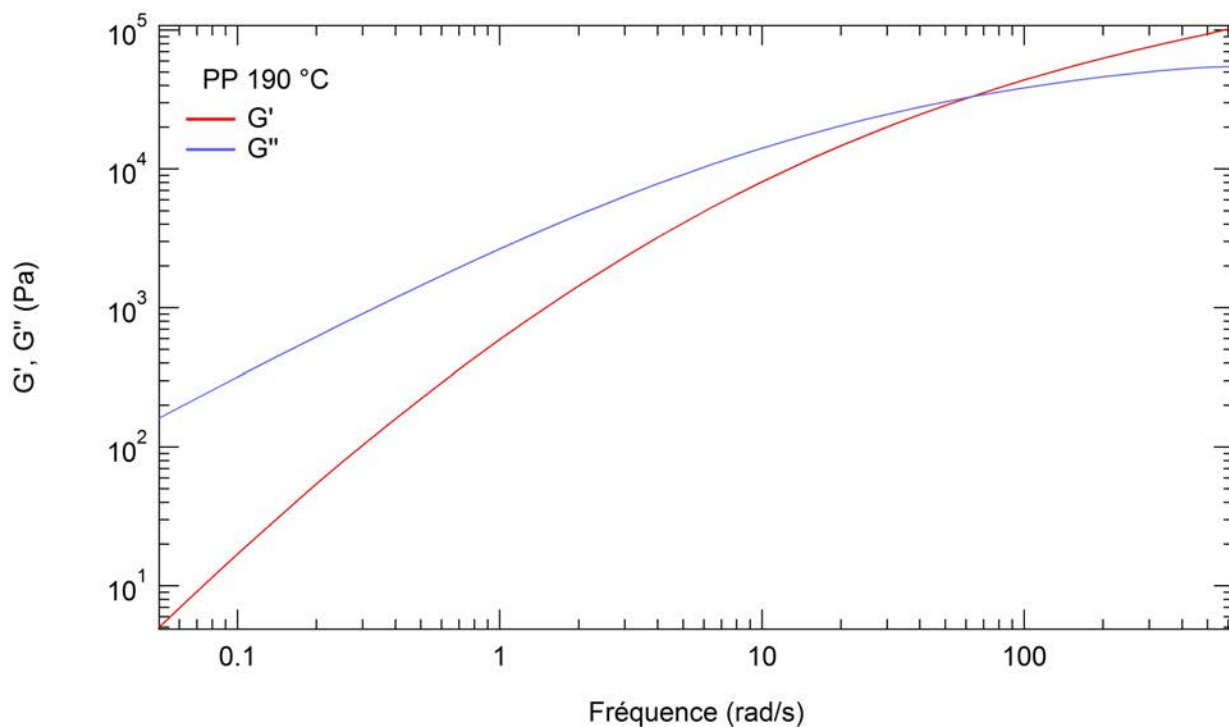


FIGURE 6 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du PP RD 204 CF à 190 °C.

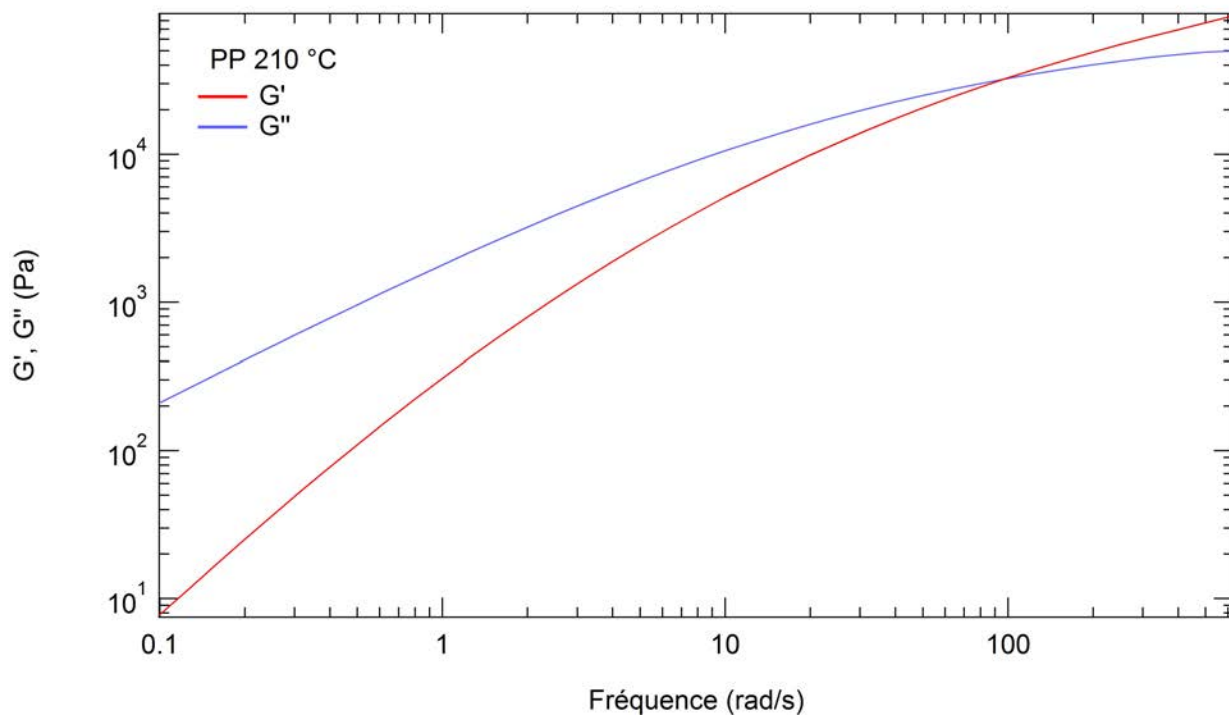


FIGURE 7 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du PP RD 204 CF à 210 °C.

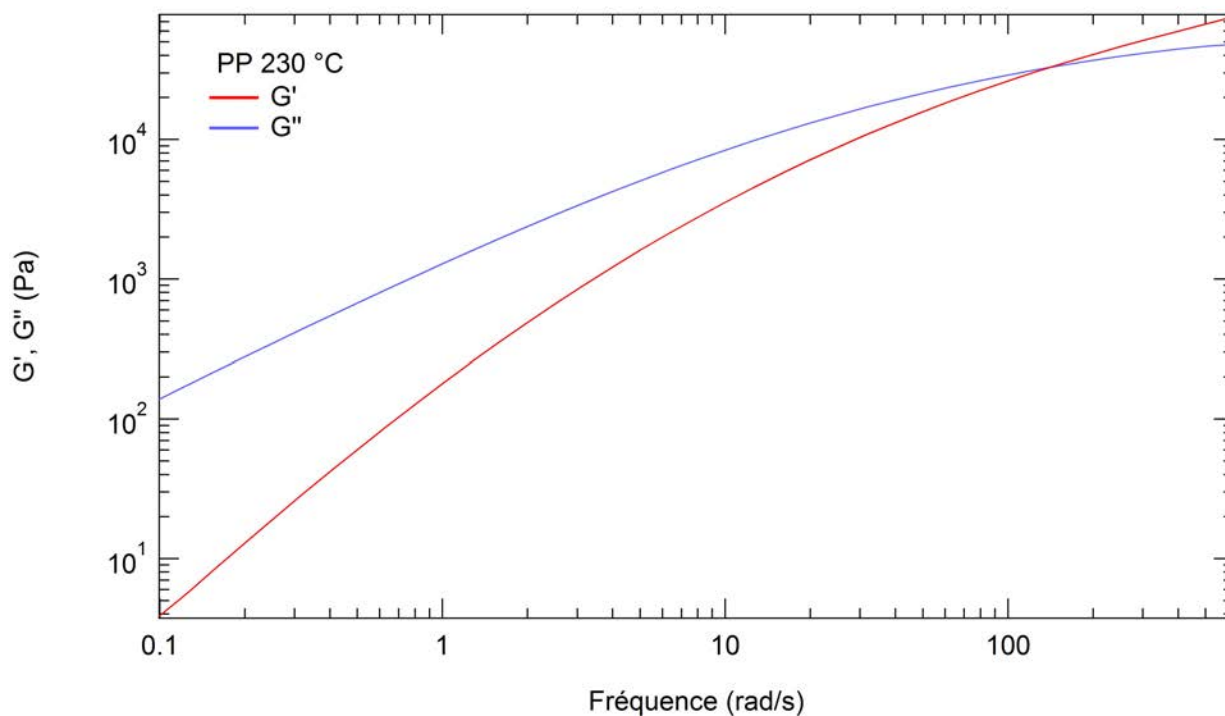


FIGURE 8 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du PP RD 204 CF à 230 °C.

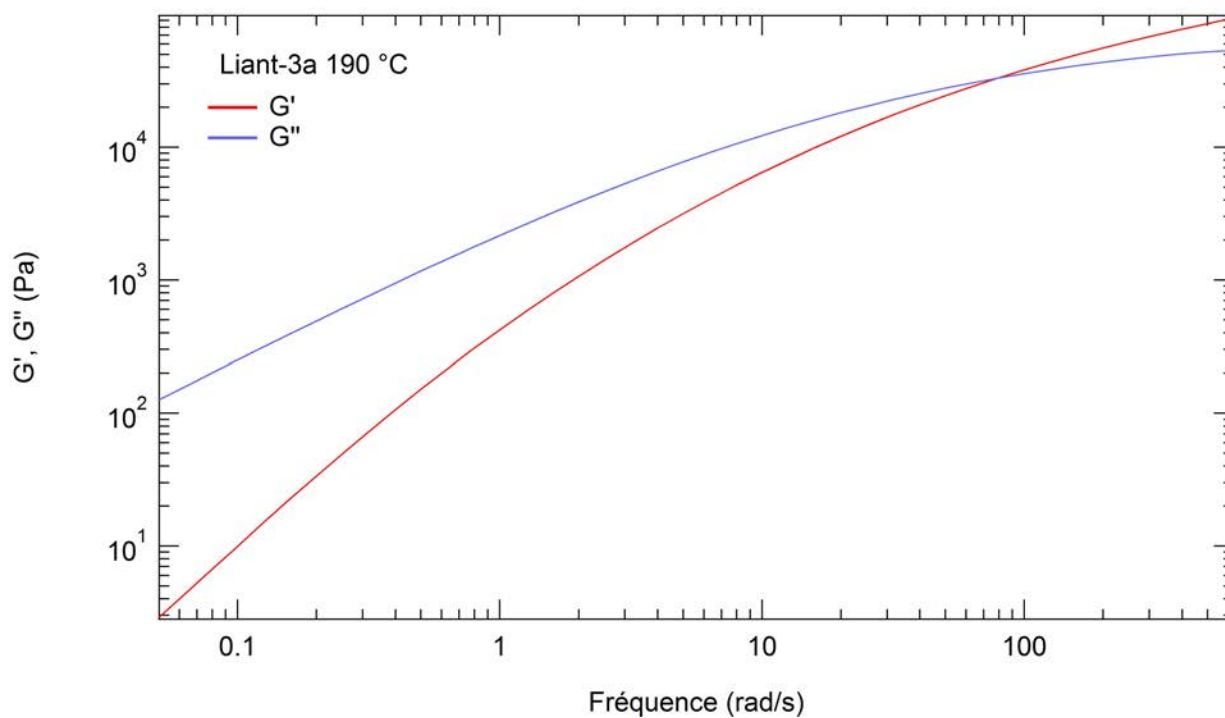


FIGURE 9 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-3a à 190 °C.

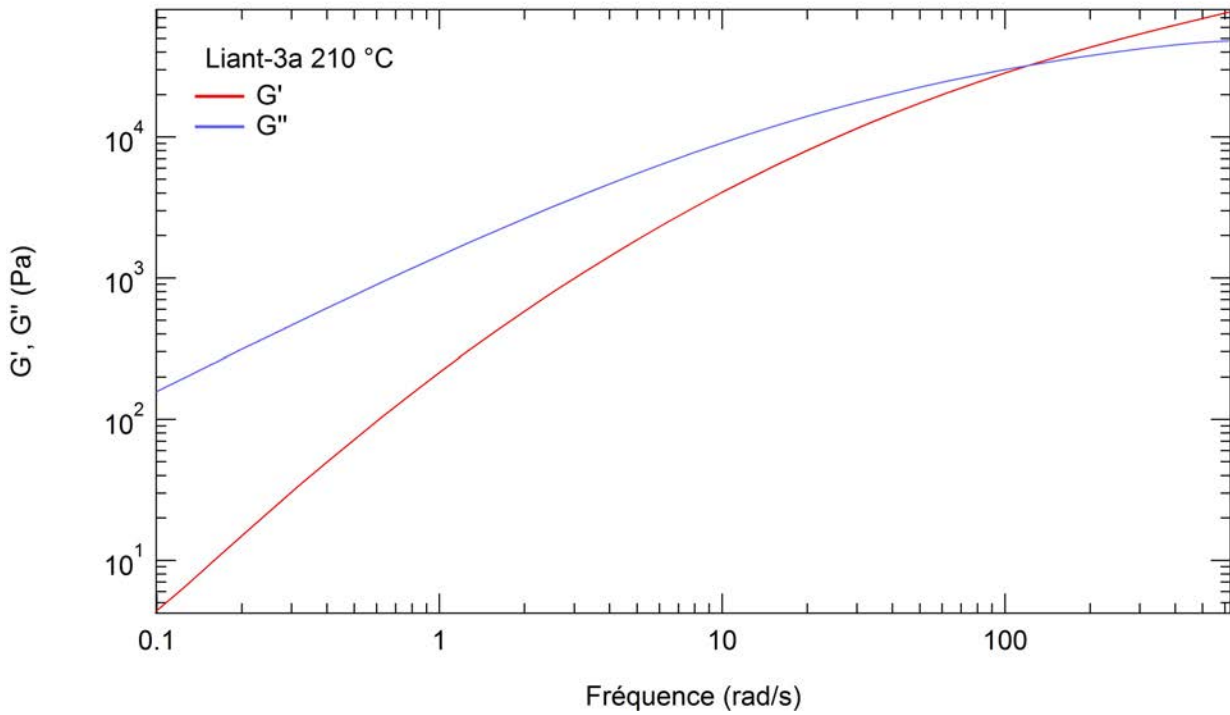


FIGURE 10 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-3a à 210 °C.

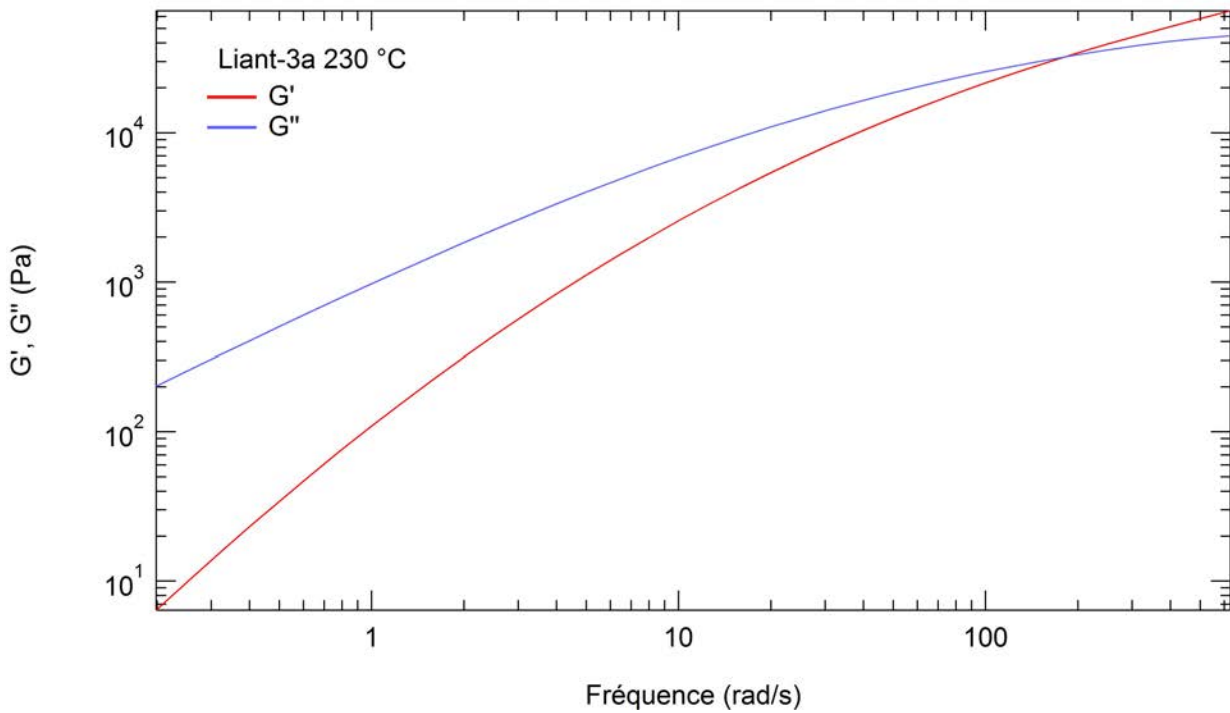


FIGURE 11 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-3a à 230 °C.

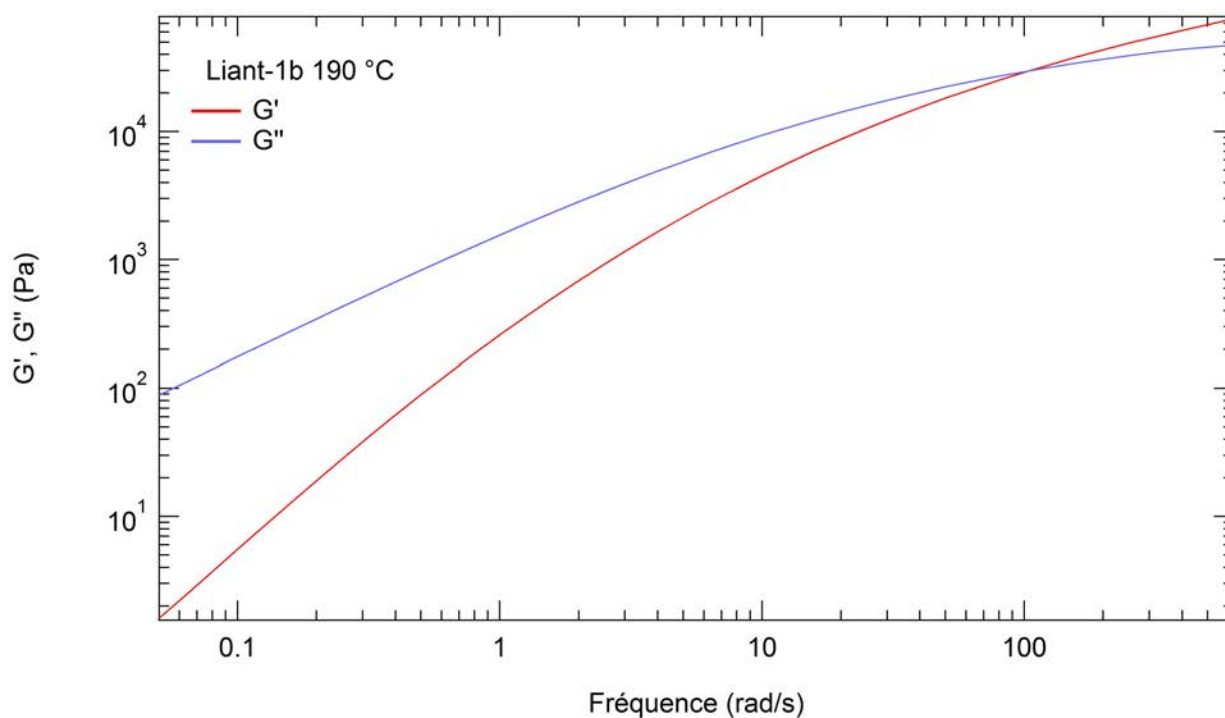


FIGURE 12 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu de la fréquence du liant-1b à 190 °C.

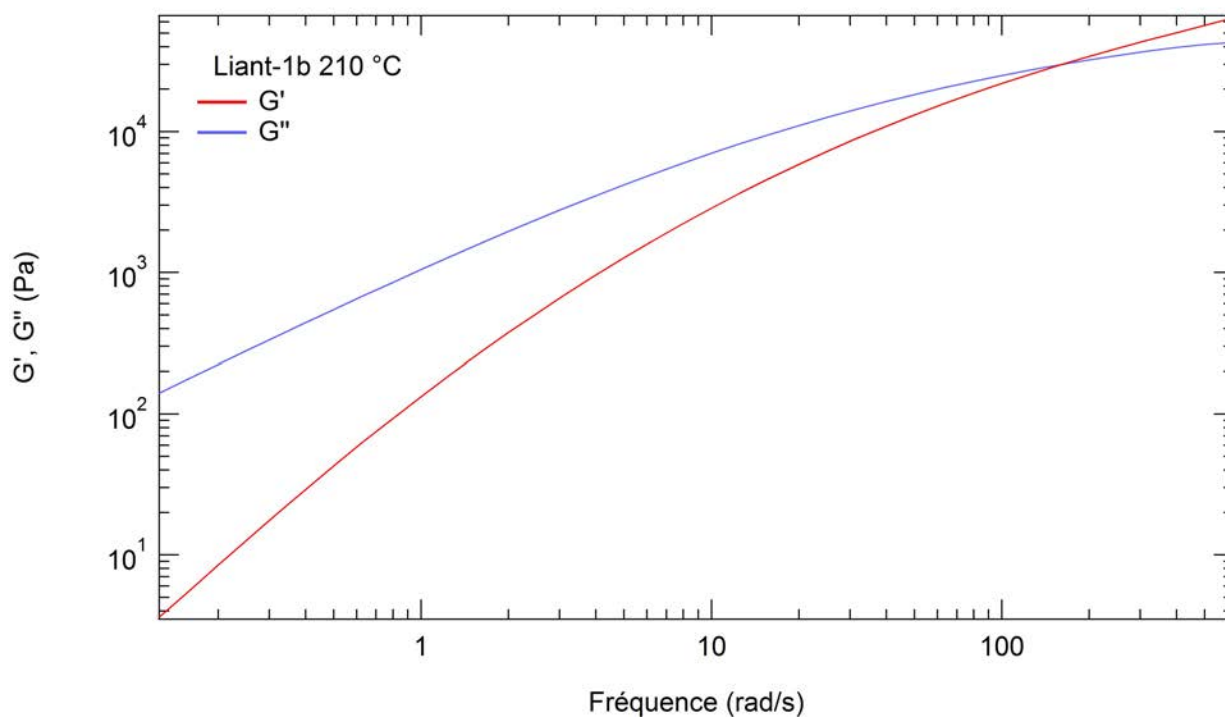


FIGURE 13 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-1b à 210 °C.

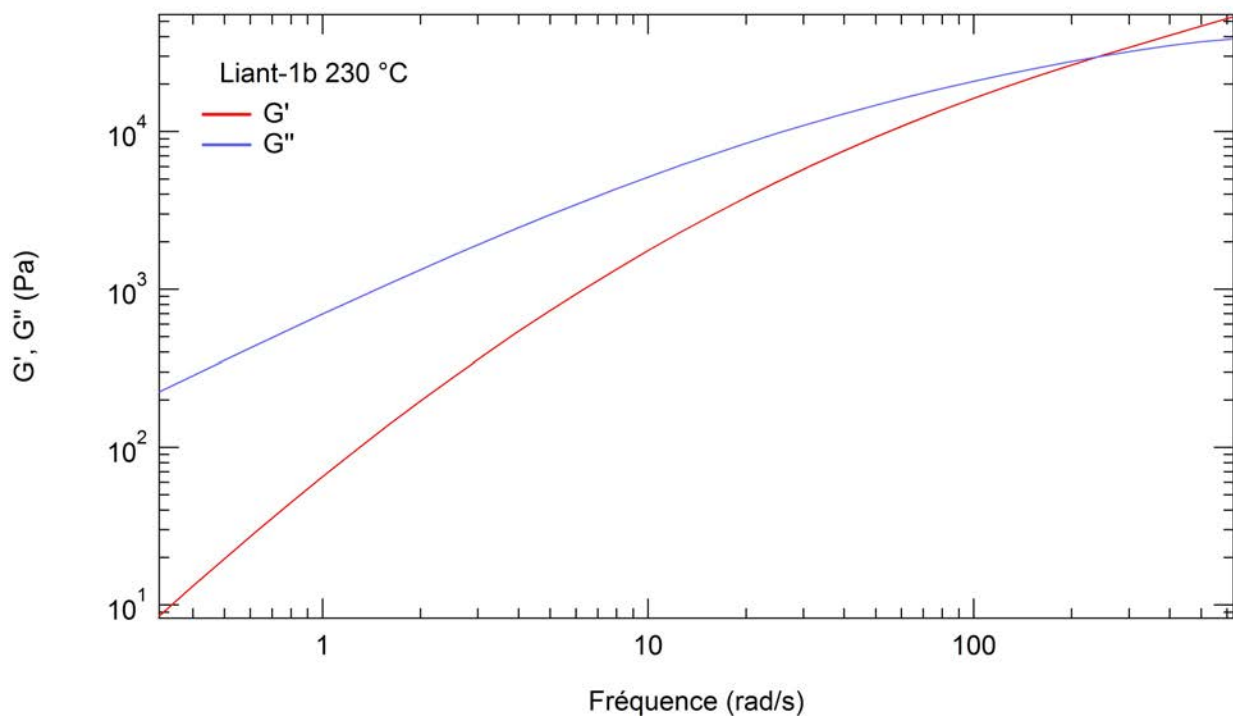


FIGURE 14 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-1b à 230 °C.

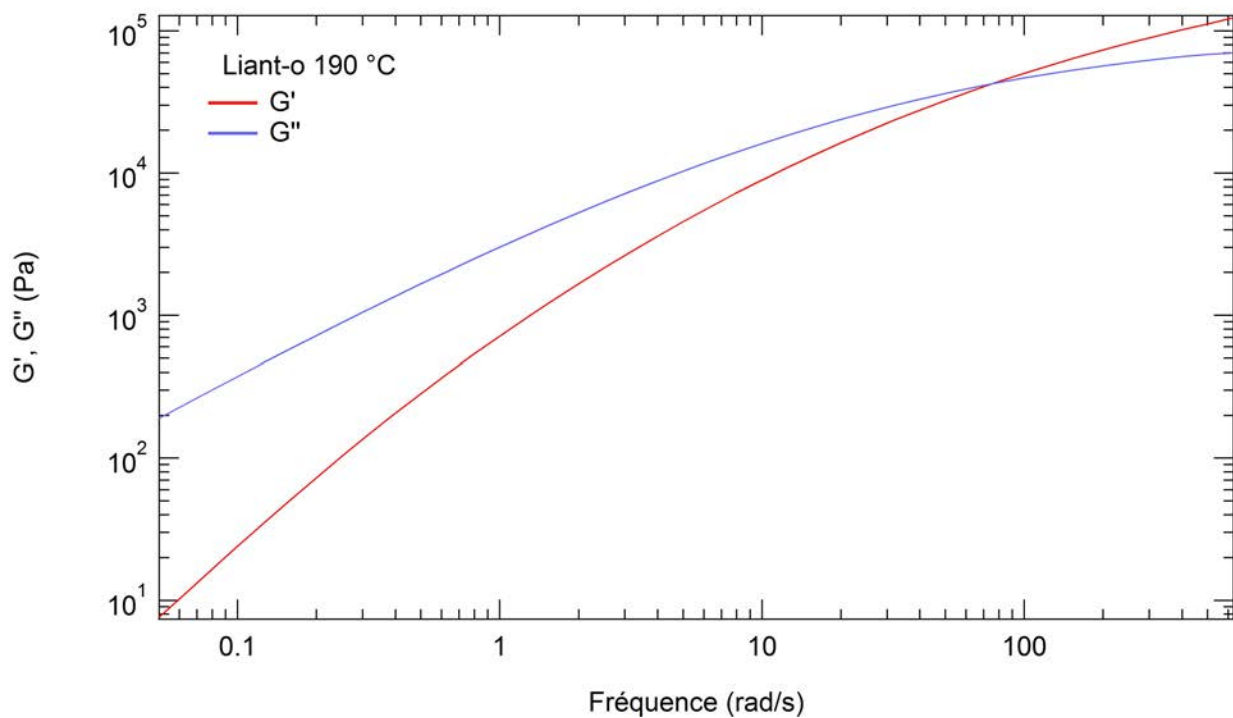


FIGURE 15 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-o à 190 °C.

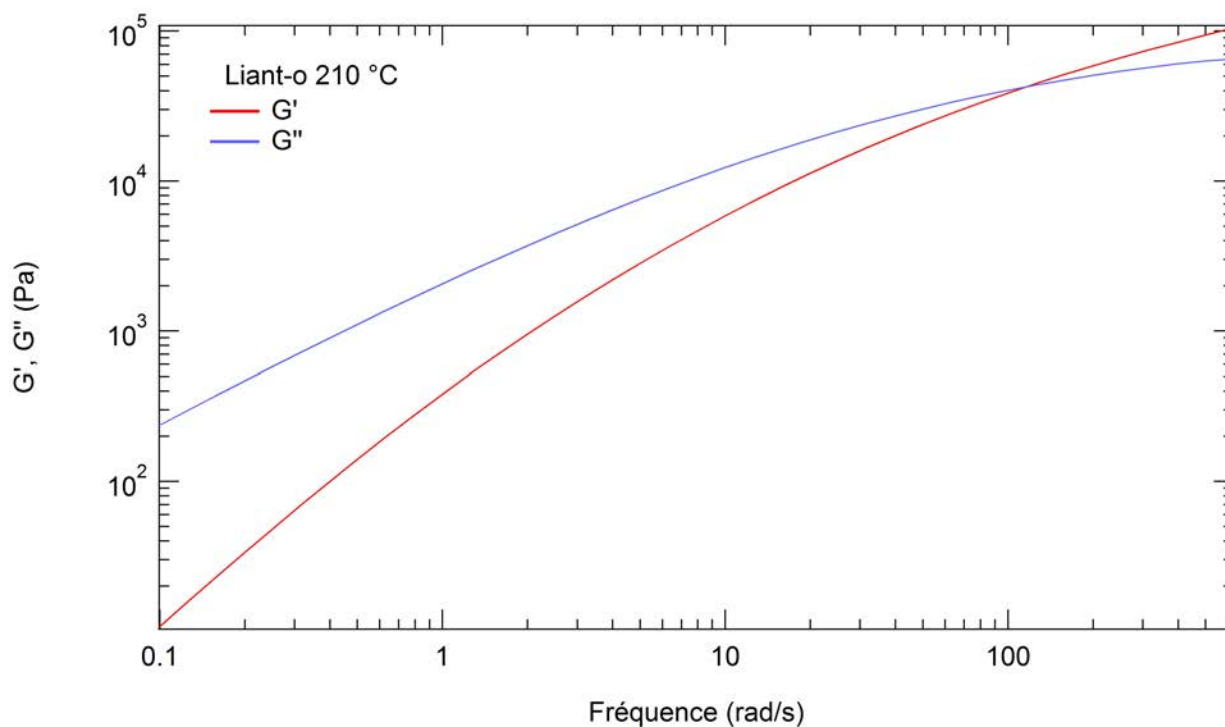


FIGURE 16 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-o à 210 °C.

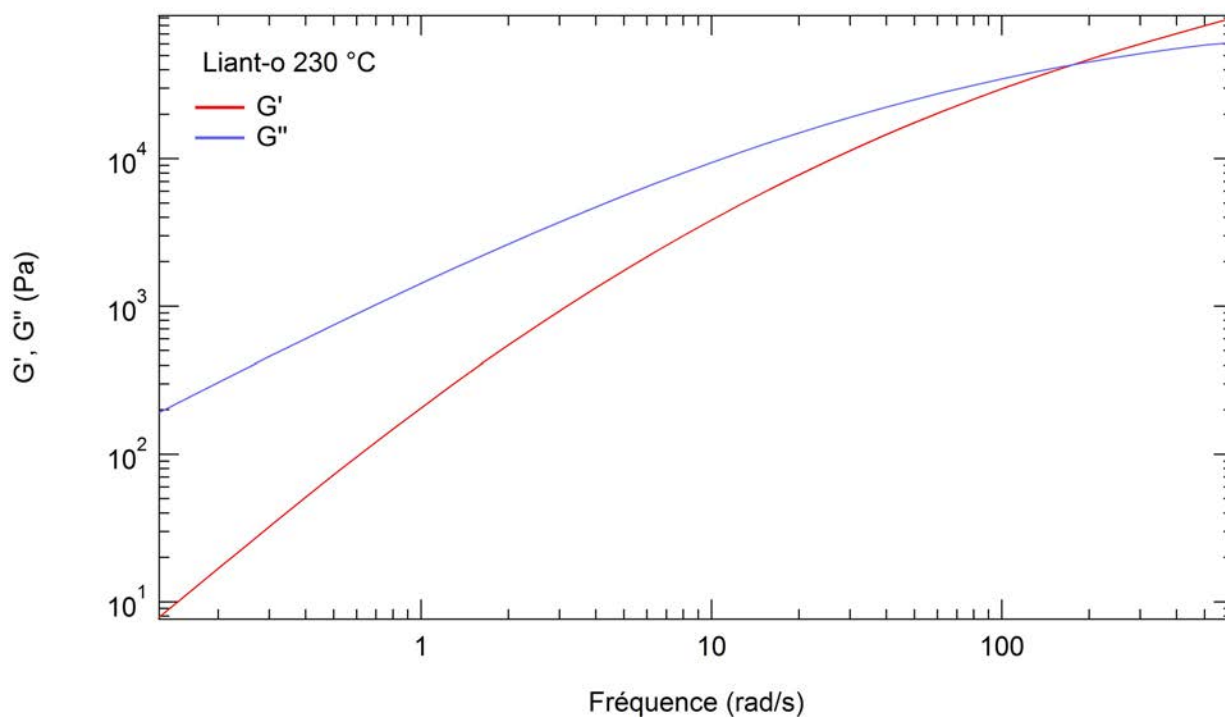


FIGURE 17 – **Module de conservation** en rouge et **module de perte** en bleu en fonction de la fréquence du liant-o à 230 °C.

Bibliographie

- [1] Pierre-Gilles De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979.
- [2] Masao Doi and Sam F Edwards. *The theory of polymer dynamics*, volume 73. Oxford university press, 1988.
- [3] WA Sisson and E Ott. Cellulose and Cellulose Derivatives. *Interscience, New York*, page 239, 1943.
- [4] K Herrmann, O Gerngross, and W Abitz. X-ray studies of the structure of gelatin micelles. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 10 :371–394, 1930.
- [5] A Keller. A note on single crystals in polymers : evidence for a folded chain configuration. *Philosophical Magazine*, 2(21) :1171–1175, 1957.
- [6] K Kobayashi and PH Geil. Polymer Single Crystals. *Interscience Publisher, New York, NY*, page 474, 1963.
- [7] JH Hildebrand and RL Scott. Solubility of non-electrolytes Reinhold Pub. Co., New York, 3, 1950.
- [8] PJ Flory. Principles of Polymer Chemistry (Cornell University, Ithaca, 1953). *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, 1969.
- [9] Bernard Cabane and Sylvie Hénon. *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*. 2007.
- [10] R Fayt, R Jerome, and Ph Teyssie. Molecular design of multicomponent polymer systems. XIV. Control of the mechanical properties of polyethylene-polystyrene blends by block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 27(4) :775–793, 1989.
- [11] Kenneth R. Shull, Edward J. Kramer, Georges Hadziioannou, and Wing Tang. Segregation of block copolymers to interfaces between immiscible homopolymers. *Macromolecules*, 23(22) :4780–4787, 1990.
- [12] Kenneth R. Shull, Karen I. Winey, Edwin L. Thomas, and Edward J. Kramer. Segregation of block copolymer micelles to surfaces and interfaces. *Macromolecules*, 24(10) :2748–2751, 1991.
- [13] Eugene Helfand. Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II. *The Journal of Chemical Physics*, 56(7) :3592, 1972.
- [14] Uta Jorzik and BA Wolf. Reduction of the interfacial tension between poly (dimethylsiloxane) and poly (ethylene oxide) by block copolymers : effects of molecular architecture and chemical composition. *Macromolecules*, 30(16) :4713–4718, 1997.
- [15] Wenchun Hu, Jeffrey T Koberstein, JP Lingelser, and Y Gallot. Interfacial tension reduction in polystyrene/poly (dimethylsiloxane) blends by the addition of poly (styrene-b-dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 28(15) :5209–5214, 1995.
- [16] Li Zhaohui, Xiaomin Zhang, Shigeru Tasaka, and Norihiro Inagaki. The interfacial tension and morphology of reactive polymer blends. *Materials letters*, 48(2) :81–88, 2001.
- [17] HT Patterson, KH Hu, and TH Grindstaff. Measurement of interfacial and surface tensions in polymer systems. In *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, volume 34, pages 31–43. Wiley Online Library, 1971.
- [18] Jaan Noolandi and K. M. Hong. Interfacial properties of immiscible homopolymer blends in the presence of block copolymers. *Macromolecules*, 15(2) :482–492, 1982.
- [19] Jaan Noolandi and Kin Ming Hong. Effect of block copolymers at a demixed homopolymer interface. *Macromolecules*, 17(8) :1531–1537, 1984.

- [20] Spiros H Anastasiadis, Irena Gancarz, and Jeffrey T Koberstein. Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer/polymer interface. *Macromolecules*, 22(3) :1449–1453, 1989.
- [21] Su-Ping Lyu, Jeff J. Cernohous, Frank S. Bates, and Christopher W. Macosko. Interfacial Reaction Induced Roughening in Polymer Blends. *Macromolecules*, 32(1) :106–110, January 1999.
- [22] Jinbao Jiao, Edward J. Kramer, Sicco de Vos, Martin Möller, and Cor Koning. Morphological Changes of a Molten Polymer/Polymer Interface Driven by Grafting. *Macromolecules*, 32(19) :6261–6269, September 1999.
- [23] Bumjoon J. Kim, Huiman Kang, Kookheon Char, Kirill Katsov, Glenn H. Fredrickson, and Edward J. Kramer. Interfacial Roughening Induced by the Reaction of End-Functionalized Polymers at a PS/P2VP Interface : Quantitative Analysis by DSIMS. *Macromolecules*, 38(14) :6106–6114, July 2005.
- [24] Ralf Schnell, Manfred Stamm, and Costantino Creton. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. *Macromolecules*, 31(7) :2284–2292, 1998.
- [25] É. Boucher, J. P. Folkers, H. Hervet, L. Léger, and C. Creton. Effects of the formation of copolymer on the interfacial adhesion between semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 29(2) :774–782, January 1996.
- [26] É. Boucher, J. P. Folkers, C. Creton, H. Hervet, and L. Léger. Enhanced adhesion between polypropylene and polyamide-6 : Role of interfacial nucleation of the beta-crystalline form of polypropylene. *Macromolecules*, 30(7) :2102–2109, April 1997.
- [27] Alan A Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, pages 163–198, 1921.
- [28] DS Dugdale. Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 8(2) :100–104, 1960.
- [29] HR Brown. A molecular interpretation of the toughness of glassy polymers. *Macromolecules*, 24(10) :2752–2756, 1991.
- [30] Costantino Creton, Edward J. Kramer, Chung Yuen Hui, and Hugh R. Brown. Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. *Macromolecules*, 25(12) :3075–3088, 1992.
- [31] Ralf Schnell, Manfred Stamm, and Costantino Creton. Mechanical Properties of Homopolymer Interfaces : Transition from Simple Pullout To Craze with Increasing Interfacial Width. *Macromolecules*, 32(10) :3420–3425, May 1999.
- [32] Hélène Kiparissoff-Bondil. *Étude de l'adhésion aux interfaces Polypropylène/Polyamide-6 : rôle des copolymères formés in situ en situation de recuits courts représentatifs des assemblages coextrudés*. PhD thesis, Paris 6, 2006.
- [33] Françoise BERZIN and Guo-Hua HU. Procédés d'extrusion réactive. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, (AM3654), 2004.
- [34] David SILAGY. Extrusion de film à plat : cast film. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, (AM3707), 2005.
- [35] Claire Laurens. *Étude expérimentale de l'adhésion aux interfaces PP/PA6 : rôles de la cristallinité interfaciale et de la microstructure*. PhD thesis, Paris 6, 2002.
- [36] Thomas Barraud, Costantino Creton, and Liliane Léger. *Caractérisation de la formation de copolymères diblocs promoteurs d'adhésion aux interfaces polyamide6-polypropylène des films coextrudés*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Université PARIS-SUD 11, 2009.
- [37] Daniel D. Joseph, Michael Renardy, and Yuriko Renardy. Instability of the flow of two immiscible liquids with different viscosities in a pipe. *Journal of Fluid Mechanics*, 141 :309–317, 1984.
- [38] KangPing Chen and Daniel D Joseph. Elastic short wave instability in extrusion flows of viscoelastic liquids. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 42(1) :189–211, 1992.

- [39] Thomas C. Yu and Chang Dae Han. Stratified two-phase flow of molten polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(4) :1203–1225, 1973.
- [40] Khalid Lamnawar and Abderrahim Maazouz. Role of the interphase in the flow stability of reactive coextruded multilayer polymers. *Polymer Engineering & Science*, 49(4) :727–739, 2009.
- [41] Khalid Lamnawar and Abderrahim Maazouz. Rheology and morphology of multilayer reactive polymers : effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena. *Rheologica Acta*, 47(4) :383–397, May 2008.
- [42] D. D. Joseph, K. Nguyen, and G. S. Beavers. Non-uniqueness and stability of the configuration of flow of immiscible fluids with different viscosities. *Journal of Fluid Mechanics*, 141 :319–345, 1984.
- [43] J. H. Southern and R. Li Ballman. Additional observations on stratified bicomponent flow of polymer melts in a tube. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 13(4) :863–869, 1975.
- [44] W. J. Schrenk, N. L. Bradley, T. Alfrey, and H. Maack. Interfacial flow instability in multilayer coextrusion. *Polymer Engineering & Science*, 18(8) :620–623, 1978.
- [45] Chang Dae Han and R. Shetty. Studies on multilayer film coextrusion II. Interfacial instability in flat film coextrusion. *Polymer Engineering & Science*, 18(3) :180–186, 1978.
- [46] Chia-Shun Yih. Instability due to viscosity stratification. *Journal of Fluid Mechanics*, 27(02) :337, February 1967.
- [47] Chin-Hsiu Li. Role of Elasticity on the Stability of Stratified Flow of Viscoelastic Fluids. *Physics of Fluids*, 13(7) :1701, 1970.
- [48] Ashfaq A Khan and Chang Dae Han. A study on the interfacial instability in the stratified flow of two viscoelastic fluids through a rectangular duct. *Transactions of The Society of Rheology*, 21(1) :101–131, 1977.
- [49] Rudy Valette. *Étude de la stabilité de l'écoulement de Poiseuille de fluides viscoélastiques. Application au procédé de coextrusion des polymères*. PhD thesis, 2001.
- [50] Gregory M. Wilson ; Bamin Khomami. An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids : Part I. Incompatible polymer systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 45(3), 1992.
- [51] Hans Batzer and Ursula T. Kreibich. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polymer Bulletin*, 5(11-12) :585–590, 1981.
- [52] Frédérique Kalb. *Adhésion, microstructure et microdéformations à l'interface de polymères semi-cristallins*. PhD thesis, Université Paris VI.
- [53] José M Lagaron, Enrique Giménez, and Juan J Saura. Degradation of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer under mild thermal-oxidative conditions studied by thermal analysis and infrared spectroscopy : Degradation of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer. *Polymer International*, 50(6) :635–642, June 2001.
- [54] Zhongbin Zhang, Ian J Britt, and Marvin A Tung. Water absorption in EVOH films and its influence on glass transition temperature. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 37(7) :691–699, 1999.
- [55] H. D. Keith and F. J. Padden. Spherulitic Crystallization from the Melt. I. Fractionation and Impurity Segregation and Their Influence on Crystalline Morphology. *Journal of Applied Physics*, 35(4) :1270, 1964.
- [56] Yuji Minoura, Minoru Ueda, Susumu Mizunuma, and Mareo Oba. The reaction of polypropylene with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8) :1625–1640, 1969.
- [57] Norman G Gaylord and Munmaya K Mishra. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 21(1) :23–30, 1983.
- [58] Norman G Gaylord and Mahendra Mehta. Role of homopolymerization in the peroxide-catalyzed reaction of maleic anhydride and polyethylene in the absence of solvent. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 20(9) :481–486, 1982.

- [59] KE Russell and EC Kelusky. Grafting of maleic anhydride to n-eicosane. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 26(8) :2273–2280, 1988.
- [60] Aimeline Colbeaux. *Compatibilisation de mélanges polypropylènes/polyéthylène par extrusion réactive*. PhD thesis, Villeurbanne, INSA, 2001.
- [61] Graeme Moad. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 24(1) :81–142, 1999.
- [62] W. Heinen, C. H. Rosenmöller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg, and M. van Duin. ¹³C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene, Polypropene, and Ethene Propene Copolymers. *Macromolecules*, 29(4) :1151–1157, January 1996.
- [63] Chung-Jen Wu, Chuh-Yung Chen, Eamor Woo, and Jen-Feng Kuo. A kinetic study on grafting of maleic anhydride onto a thermoplastic elastomer. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 31(13) :3405–3415, 1993.
- [64] G Ruggeri, M Aglietto, A Petragani, and F Ciardelli. Some aspects of polypropylene functionalization by free radical reactions. *European polymer journal*, 19(10) :863–866, 1983.
- [65] B. C. Trivedi and B. M. Culbertson. *Maleic Anhydride*. Springer US, Boston, MA, 1982.
- [66] B. De Roover, M. Sclavons, Vincent Carlier, Jacques Devaux, Roger Legras, and A. Momtaz. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 33(5) :829–842, 1995.
- [67] B De Roover, Jacques Devaux, and Roger Legras. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 34(7) :1195–1202, 1996.
- [68] Bing Lu and T. C. Chung. Maleic anhydride modified polypropylene with controllable molecular structure : new synthetic route via borane-terminated polypropylene. *Macromolecules*, 31(17) :5943–5946, 1998.
- [69] Donald R. Paul and Seymour Newman, editors. *Polymer blends*. Academic Press, New York, 1978.
- [70] R. E. Prud'Homme, D. Yoon, and R. S. Stein. Scattering of light from spherulitic polymers : effect of internal structure. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 11(6) :1047–1054, 1973.
- [71] Ruth Pritchard. The transparency of crystalline polymers. *Polymer Engineering & Science*, 4(1) :66–71, 1964.
- [72] Takashi Taniguchi. Light Transmittance of Solid Polymeric Film including Spherulites. volume 708, pages 771–772. AIP, 2004.
- [73] Eugene Hecht. *Optics*. Pearson education. Addison-Wesley, San Francisco, 4. ed., intern. ed., [nachdr.] edition, 2010.
- [74] Nicole R. Demarquette, Adriana Martinelli Catelli De Souza, Guillermo Palmer, and Paulo Henrique Pierin Macaubas. Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers. *Polymer Engineering & Science*, 43(3) :670–683, 2003.
- [75] Younggon Son and Jong Tae Yoon. Measurement of interfacial tension by a deformed drop retraction method. *Polymer*, 42(16) :7209–7213, 2001.
- [76] Jin Kon Kim, Woon-Yong Jeong, Jeong-Man Son, and Hyun Kyoung Jeon. Interfacial Tension Measurement of a Reactive Polymer Blend by the Neumann Triangle Method. *Macromolecules*, 33(25) :9161–9165, December 2000.
- [77] N. R. Demarquette and M. R. Kamal. Interfacial tension in polymer melts. I : An improved pendant drop apparatus. *Polymer Engineering & Science*, 34(24) :1823–1833, 1994.
- [78] Malcolm R Davidson and Justin J Cooper-White. Pendant drop formation of shear-thinning and yield stress fluids. *Applied mathematical modelling*, 30(11) :1392–1405, 2006.
- [79] Francis Bashforth and John Couch Adams. *An attempt to test the theories of capillary action : by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid*. University Press, 1883.

- [80] JM Andreas, EA Hauser, and WB Tucker. Boundary tension by pendant drops 1. *The Journal of Physical Chemistry*, 42(8) :1001–1019, 1938.
- [81] Peixiang Xing, M. Bousmina, D. Rodrigue, and M. R. Kamal. Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends : Model System of Polystyrene/Polyamide-6. *Macromolecules*, 33(21) :8020–8034, October 2000.
- [82] Cheng Chung Chen and James L White. Compatibilizing agents in polymer blends : Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 33(14) :923–930, 1993.
- [83] Craig J Carriere, Arie Cohen, and Charles B Arends. Estimation of interfacial tension using shape evolution of short fibers. *Journal of Rheology (1978-present)*, 33(5) :681–689, 1989.
- [84] Aric Cohen and Craig J. Carriere. Analysis of a retraction mechanism for imbedded polymeric fibers. *Rheologica acta*, 28(3) :223–232, 1989.
- [85] Mahari Tjahjadi, Julio M. Ottino, and Howard A. Stone. Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup. *AIChE journal*, 40(3) :385–394, 1994.
- [86] Souad Assighaou. *Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne*. PhD thesis, ENS-Lyon, 2006.
- [87] Souad Assighaou and Lazhar Benyahia. Scaling law behaviour of the retraction of a Newtonian droplet after a strain jump in a Newtonian matrix. *Rheologica Acta*, 49(6) :677–686, June 2010.
- [88] Susumu Onaka. Appropriateness of the Hencky equivalent strain as the quantity to represent the degree of severe plastic deformation. *Materials Transactions*, 53(8) :1547–1548, 2012.
- [89] Hideki Yamane, Masaoki Takahashi, Rika Hayashi, Kenzo Okamoto, Hisahiko Kashihara, and Toshiro Masuda. Observation of deformation and recovery of poly (isobutylene) droplet in a poly (isobutylene)/poly (dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain. *Journal of Rheology*, 42(3) :567–580, 1998.
- [90] Geoffrey I Taylor. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pages 41–48, 1932.
- [91] GI Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pages 501–523, 1934.
- [92] JF Paliarne. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29(3) :204–214, 1990.
- [93] S. Assighaou and L. Benyahia. Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump. *Physical Review E*, 77(3), March 2008.
- [94] RG Cox. The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow. *Journal of fluid mechanics*, 37(03) :601–623, 1969.
- [95] HAROLD P GRACE. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6) :225–277, 1982.
- [96] Leon Levitt and Christopher W. Macosko. Shearing of Polymer Drops with Interface Modification. *Macromolecules*, 32(19) :6270–6277, September 1999.
- [97] HA Stone and LG Leal. The influence of initial deformation on drop breakup in subcritical time-dependent flows at low Reynolds numbers. *Journal of fluid mechanics*, 206 :223–263, 1989.
- [98] Wanchai Lerdwijitjarud, Ronald G Larson, Anuvat Sirivat, and Michael J Solomon. Influence of weak elasticity of dispersed phase on droplet behavior in sheared polybutadiene/poly (dimethyl siloxane) blends. *Journal of Rheology (1978-present)*, 47(1) :37–58, 2003.
- [99] Derek C Tretheway and L Gary Leal. Deformation and relaxation of Newtonian drops in planar extensional flows of a Boger fluid. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 99(2) :81–108, 2001.

- [100] Haiyan Mo, Chixing Zhou, and Wei Yu. A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal drops. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 91(2) :221–232, 2000.
- [101] P. L. Maffettone and M. Minale. Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 78(2) :227–241, 1998.
- [102] Younggon Son and Kalman B Migler. Interfacial tension measurement between immiscible polymers : improved deformed drop retraction method. *Polymer*, 43(10) :3001–3006, 2002.
- [103] S Guido, F Greco, and M Villone. Experimental determination of drop shape in slow steady shear flow. *Journal of colloid and interface science*, 219(2) :298–309, 1999.
- [104] S. Guido and M. Simeone. Binary collision of drops in simple shear flow by computer-assisted video optical microscopy. *Journal of Fluid Mechanics*, 357 :1–20, 1998.
- [105] Hyun K. Jeon and Christopher W. Macosko. Visualization of block copolymer distribution on a sheared drop. *Polymer*, 44(18) :5381–5386, August 2003.
- [106] Sachin Velankar, Hua Zhou, Hyun Kyoung Jeon, and Christopher W Macosko. CFD evaluation of drop retraction methods for the measurement of interfacial tension of surfactant-laden drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(1) :172–185, April 2004.
- [107] JJM Janssen, A Boon, and WGM Agterof. Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in plane hyperbolic flow. *AIChE journal*, 43(6) :1436–1447, 1997.
- [108] RA De Bruijn. Tipstreaming of drops in simple shear flows. *Chemical engineering science*, 48(2) :277–284, 1993.
- [109] Leon Levitt, Christopher W Macosko, and Scott D Pearson. Influence of normal stress difference on polymer drop deformation. *Polymer Engineering & Science*, 36(12) :1647–1655, 1996.
- [110] Paul C-H Chan and LG Leal. An experimental study of drop migration in shear flow between concentric cylinders. *International Journal of Multiphase Flow*, 7(1) :83–99, 1981.
- [111] Éric Boucher. *Mécanismes moléculaires de l'adhésion à l'interface entre deux polymères semi-cristallins renforcée par un copolymère formé in situ*. PhD thesis, Université Paris VI, 1995.
- [112] Tran Minh Duc. Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation. *Téchniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4(P2625) :P2625–1, 1998.
- [113] Tery L Barr. *Modern ESCA The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. CRC press, 1994.
- [114] Rasheed MA Azzam and Nicholas Mitchell Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland. sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987.
- [115] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*. Wiley, 2003.
- [116] Michel Dalibart. *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur, 2000.
- [117] Yuliang Wang and Marya Lieberman. Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂. *Langmuir*, 19(4) :1159–1167, February 2003.
- [118] T Komeda, K Namba, and Y Nishioka. Octadecyltrichlorosilane self-assembled-monolayer islands as a self-patterned-mask for HF etching of SiO₂ on Si. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(3) :1680–1685, 1998.
- [119] Alan A Galuska. Quantitative Surface Analysis of EthyleneâPropylene Polymers using ToF-SIMS. *Surface and interface analysis*, 25(1) :1–4, 1997.
- [120] George Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts*. John Wiley & Sons, 2004.
- [121] B. Stuart. *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*, volume 1. 2015.
- [122] J. F. Pilichowski, S. Commereuc, I. Lukac, G. Teissedre, and J. Lacoste. Reactive Gases as Reagents for Polymer Films Chemical Modifications. In Graham Swift, Charles E. Carraher, and Christopher N. Bowman, editors, *Polymer Modification*, pages 21–30. Springer US, Boston, MA, 1997.
- [123] Haopeng Wang, Jong K Keum, Anne Hiltner, Eric Baer, Benny Freeman, Artur Rozanski, and Andrzej Galeski. Confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies. *Science*, 323(5915) :757–760, 2009.