

N° d'ordre : 4305

Année : 2008

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE LILLE I

Spécialité : Génie des Matériaux

Présentée par

Frédéric PEURTON

Pour obtenir le grade de docteur de l'UNIVERSITE LILLE 1

**NANOCOMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE
ET RENFORTS PLAQUETTAIRES :
RELATIONS ELABORATION-STRUCTURE-PROPRIETES**

Thèse préparée au

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES),
Université des Sciences et Technologie de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq.

Soutenue le 12 décembre 2008

Rapporteur : Dr. Jannick DUCHET-RUMEAU, Insa de Lyon.

Rapporteur : Prof. Jacques DEVAUX, Université de Louvain-la-Neuve.

Examineur : Prof. Alain DUFRESNE, Ecole Française de Papeterie, Grenoble.

Examineur : Dr. Sophie DUQUESNE, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Lille.

Directeur de thèse : Dr. Jean-Marc LEFEBVRE, Université de Lille1.

Co-directrice de thèse : Prof. Patricia KRAWCZAK, Ecole des Mines de Douai.

« Pour toi Papa ... »

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce rapport ont été effectués principalement au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) sous la co-direction du Dr Jean-Marc Lefebvre, Directeur de Recherches CNRS et du Prof. Patricia Krawczak, responsable du département Technologie des Polymères et Composites & ingénierie Mécanique. Je ne saurais que trop remercier ces deux personnes pour la qualité de l'encadrement qu'ils m'ont prodigué. Mes remerciements vont également Valérie Miri et Saïd Elkoun pour l'encadrement au quotidien et à Roland Séguéla pour l'ensemble des discussions scientifiques que nous avons pu partager.

Au cours de ces trois années et demie, de nombreuses collaborations ont pu voir le jour. J'ai, à ce sujet, une pensée toute particulière pour Jacques Devaux et Michel Sclavons de l'Université de Louvain et la Neuve et pour Serge Bourbigot de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Je souhaite terminer en remerciant tous les personnels enseignements et administratifs, ainsi que l'ensemble des thésards côtoyés qui m'ont rendu cette période si agréable et fructueuse.

Introduction et objectifs..... 8

I. Etat de l'art 11

I.1. Nanocomposites à matrice polymère..... 11

I.1.1. Cas des nanocomposites à base d'argile..... 11

I.1.2. Techniques d'élaboration des nanocomposites 13

I.1.2.1. Polymérisation in situ 13

I.1.2.2. Procédé en solution..... 14

I.1.2.3. Polymérisation en émulsion..... 14

I.1.2.4. Procédé par voie fondue 14

I.1.3. Evaluation de la dispersion d'argile 15

I.1.3.1. Diffraction des rayons X..... 15

I.1.3.2. Microscopie électronique en transmission 15

I.1.3.3. Rhéologie..... 16

I.1.4. Propriétés des nanocomposites 17

I.1.4.1. Comportement mécanique..... 17

I.1.4.2. Dégradation thermique 18

I.1.4.3. Résistance au feu 18

I.1.4.4. Perméabilité aux gaz..... 19

I.2. Polyamide 6 21

I.2.1. Synthèse du Polyamide 6..... 21

I.2.2. PA6 et absorption d'eau 22

I.2.3. Phases cristallines du PA6..... 23

I.2.3.1. Phase α 23

I.2.3.2. Phase γ 24

I.2.3.3. Phase β 25

I.3. Nanocomposites PA6/argile 26

I.3.1. Techniques d'élaboration des nanocomposites PA6/argile..... 26

I.3.1.1. Polymérisation in situ 26

I.3.1.2. Procédé par voie fondue 27

I.3.1.3. Influence du procédé sur les propriétés des nanocomposites 28

I.3.2. Cristallisation du PA6 et de nanocomposites PA6/argile	28
I.3.2.1. Influence de l'histoire thermomécanique	28
I.3.2.2. Cristallisation isotherme	30
I.3.2.3. Cristallisation non isotherme	35
I.3.2.4. Refroidissement extrêmement rapide	38
I.3.2.5. Stabilité thermique des phases.....	39
I.3.2.6. Texturation du matériau en fonction du procédé de mise en oeuvre	43
I.3.2.7. Conclusions sur la cristallisation des nanocomposites PA6/argile.....	44
I.3.3. Propriétés mécaniques du PA6 et des nanocomposites PA6/argile.....	45
I.3.4. Perméabilité aux gaz.....	48
I.4. Poly(acide lactique)	50
I.4.1. Synthèse du PLA	50
I.4.2. Stéréochimie	51
I.4.3. Phases cristallines du PLA	51
I.4.3.1. Phase α	51
I.4.3.2. Phase β	52
I.4.3.3. Phase γ	52
I.5. Nanocomposites PLA/argile.....	52
I.5.1. Techniques d'élaboration des nanocomposites	52
I.5.1.1. Procédé par voie fondue	52
I.5.1.2. Procédé en solution.....	53
I.5.1.3. Conclusions concernant la dispersion de l'argile	54
I.5.2. Dégradation thermique du PLA.....	56
I.5.3. Cristallisation du PLA et des nanocomposites PLA/argile	57
I.5.3.1. Effet nucléant.....	58
I.5.3.2. Phénomène de fusion recristallisation	59
I.5.4. Propriétés Mécaniques du PLA et de nanocomposites PLA/argile.....	61
I.5.5. Perméabilité aux gaz.....	62
I.6. Conclusions et déroulement de ce travail	63

II. Matériaux et techniques expérimentales	65
II.1. Matériaux de l'étude.....	65
II.2. Techniques de mise en œuvre	65
II.2.1. Micro-extrudeuse et filière plate	65
II.2.2. Extrusion gonflage	66
II.2.3. Extrusion avec injection d'eau	69
II.3. Techniques de caractérisation	70
II.3.1. Caractérisation thermique	70
II.3.1.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	70
II.3.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	72
II.3.2. Caractérisation des masses molaires	73
II.3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique.....	73
II.3.2.2. Mesure de l'indice de fluidité (MFI).....	74
II.3.3. Caractérisation structurale.....	75
II.3.3.1. Diffraction des rayons X aux grands angles.....	75
II.3.3.2. Diffraction des rayons X aux petits angles.....	76
II.3.3.3. Microscopie électronique à balayage ou en transmission	76
II.3.3.4. Résonance magnétique nucléaire	77
II.3.3.5. Spectroscopie Infrarouge.....	79
II.3.4. Caractérisation mécanique	79
II.3.4.1. Comportement viscoélastique linéaire (DMA)	79
II.3.4.2. Comportement en traction uniaxiale	81
 III. Etude de la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites	 83
III.1. Elaboration en microextrudeuse	83
III.2. Analyses préliminaires.....	84
III.2.1. Analyses thermogravimétriques.....	84
III.2.2. Evaluation de la dispersion de l'argile.....	84
III.2.3. Phases cristallines des échantillons micro-extrudés	86
III.2.4. Choix de la température du fondu en DSC	86
III.3. Différences entre échantillons micro-extrudés et granulés.....	88

III.3.1. Cas du PA6 pur	88
III.3.2. Cas du nanocomposite à 2%	91
III.3.3. Effet du cisaillement	93
III.4. Cinétique de cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites	96
III.4.1. Cristallisation par refroidissement à 10°C/min.....	96
III.4.2. Cristallisation isotherme	101
III.4.3. Cristallisation par refroidissement rapide	103
III.5. Conclusions concernant la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites	108
IV. Relation structure-propriétés des films de PA6 et PA6/argile	113
IV.1. Fabrication des films par extrusion gonflage.....	113
IV.1.1. Conditions de mise en oeuvre.....	113
IV.1.2. Préparation des phases pures	114
IV.2. Caractérisation structurale et morphologique	115
IV.2.1. Etude des phases pures	115
IV.2.1.1. Analyse thermique des phases pures	115
IV.2.1.2. Spectroscopie IR des phases pures	116
IV.2.1.3. Etude des phases pures par RMN	117
IV.2.1.4. Conclusions concernant les phases pures	118
IV.2.2. Etude des films extrudés.....	119
IV.2.2.1. Analyse enthalpique différentielle.....	119
IV.2.2.2. Structure cristalline et texturation.....	121
IV.2.2.3. Caractérisation par RMN haute résolution à l'état solide.....	126
IV.2.2.4. Spectroscopie Infra-Rouge	127
IV.2.2.5. Etude microstructurale.....	128
IV.3. Propriétés des films.....	129
IV.3.1. Conditionnements	129
IV.3.2. Analyse viscoélastique.....	131
IV.3.2.1. Echantillons séchés.....	131
IV.3.2.2. Echantillons stockés dans les conditions ambiantes.....	132
IV.3.3. Comportement en traction uniaxiale.....	135

IV.3.3.1. Déformation à 23°C	135
IV.3.3.2. Déformation à 50°C.....	138
IV.3.3.3. Déformation au dessus de T_g	139
IV.3.3.4. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température ..	142
IV.4. Conclusions concernant l'étude des films extrudés.....	145
V. Elaboration et caractérisation de nanocomposites PLA/argile non modifiée	147
V.1. Influence de la teneur initiale en eau sur l'élaboration	147
V.2. Conditions d'élaboration des nanocomposites PLA/argile non modifiée.....	148
V.3. Influence des paramètres du procédé sur la dégradation	150
V.4. Analyse thermogravimétrique des échantillons	156
V.5. Etude de la dispersion de l'argile.....	158
V.6. Cinétique de cristallisation du PLA et de son nanocomposite.....	160
V.6.1. Effet de la mise en œuvre sur la cristallisation du PLA.....	160
V.6.2. Détermination de la température de fusion d'équilibre (T_f^0).....	162
V.6.3. Cinétique de cristallisation du PLA et de son nanocomposite.....	163
V.6.4. Mise en évidence du phénomène de fusion recristallisation.....	165
V.7. Conclusions concernant l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites PLA/argile non modifiée	168
VI. Relations Structure - propriétés des films de PLA et PLA/argile.....	170
VI.1. Elaboration des films par extrusion en filière plate	170
VI.2. Caractérisation des films.....	170
VI.2.1. Comportement thermique	170
VI.2.2. Caractérisation structurale	172
VI.3. Propriétés mécaniques des films.....	177
VI.3.1. Comportement viscoélastique.....	177
VI.3.2. Comportement en traction uniaxiale.....	179
VI.3.2.1. Déformation à 23°C	179
VI.3.2.2. Déformation à 45°C.....	182
VI.3.2.3. Déformation à 75°C.....	184

VI.4. Conclusions concernant les relations structure – propriétés des films de PLA et PLA/argile	189
Conclusions de l'étude et perspectives	190
Bibliographie	192

Introduction et objectifs

Ces travaux de thèse ont débuté en septembre 2004 au sein du Laboratoire de Structure et Propriétés de L'Etat Solide (LSPES). Ils traitent des polymères nanocomposites à renforts plaquettaires d'argile pour lesquels l'engouement scientifique de ces dernières années est très fort. De nombreuses études ont montré que l'ajout de quelques pour-cents d'argile au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer de manière significative toutes une gamme de propriétés physiques (mécaniques, perméabilité au gaz, résistance au feu, ...) par rapport à la matrice pure. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère, ...

Cette thèse est consacrée à l'étude des relations structure-propriétés de polymères nanocomposites. Elle est divisée en deux grandes parties traitant chacune d'un matériau différent, mais conservant des axes de recherche identiques. La première (chapitre III à IV) est consacrée à l'étude d'un polymère nanocomposite commercial. Ces matériaux sont constitués d'une matrice Polyamide 6 (PA6) et d'une argile modifiée. Ces matériaux bien maîtrisés du point de vue industriel permettent de se consacrer à l'étude des relations structures – propriétés et de comparer les résultats obtenus avec une littérature abondante. La matrice PA6 est également bien connue et a déjà fait l'objet de plusieurs thèses ou publications au sein de notre laboratoire. L'état de l'art traité au cours du chapitre I souligne un certain nombre de divergences entre les auteurs, notamment en ce qui concerne la cristallisation de tels systèmes. Après avoir identifié les paramètres pouvant avoir un effet sur la cinétique de cristallisation et les phases cristallines formées, le chapitre III permettra notamment de mettre en évidence l'influence des conditions de mise en œuvre sur la cristallisation de ces matériaux. Enfin, le chapitre IV traitera de films élaborés par extrusion gonflage afin d'en déterminer les relations structure - propriétés.

Le second volet de la thèse (chapitre V et VI) traite d'un matériau nanocomposite original. Il s'agit d'un polymère biodégradable issu de l'agriculture biologique, acide Polylactique – PLA, associé à une argile non modifiée. Les polymères biodégradables tels que

le PLA sont de plus en plus étudiés ces dernières années du fait de la volonté de proposer une alternative aux polymères issus des ressources fossiles. Pour obtenir un matériau innovant, une argile non modifiée est incorporée par mélange dans le fondu en utilisant le procédé sous brevet DSM d'injection d'eau sous haute pression. La première difficulté, abordée au chapitre V, a été d'obtenir des nanocomposites dont les feuillets d'argile sont suffisamment bien répartis dans la matrice polymère pour améliorer au mieux les propriétés physiques, tout en limitant la dégradation du PLA lors de l'étape de mise en oeuvre. Comme pour le PA6, l'étape suivante est d'élaborer des films et d'en étudier les relations structure-propriétés (chapitre VI). Cet aspect est d'autant plus important que le PLA est pressenti pour concurrencer le Polyéthylène Téréphtalate (PET) utilisé pour le conditionnement des boissons gazeuses notamment. Le recours aux nanocomposites pourrait ainsi permettre d'obtenir des propriétés mécaniques et de perméabilité aux gaz équivalentes à celle du PET.

Chapitre I

Etat de l'art

I. Etat de l’art

I.1. Nanocomposites à matrice polymère

I.1.1. Cas des nanocomposites à base d’argile

Les nanocomposites à matrice polymère ont connu un engouement scientifique très important au cours des dernières années. La raison principale est que quelques pourcents de nano-renforts finement dispersés permettent d’obtenir des propriétés mécaniques identiques à celles d’un polymère chargé de 20 à 30% en masse de renforts conventionnels (charges et fibres coupées de taille micrométrique) voire davantage. On peut parler de nanocomposite dès lors qu’au moins une des dimensions des renforts est de l’ordre du nanomètre. Ces dimensions induisent une grande surface spécifique et une distance inter-particules faible qui sont responsables du changement de comportement des nanocomposites par rapport à la matrice pure.

Les nano-renforts les plus couramment utilisés sont les argiles. Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1 et existent à l’état naturel (Montmorillonite, Hectorite, Saponite, ...) ou à l’état synthétique (Laponite). La Figure 1 présente la structure cristallographique d’un feuillet élémentaire d’argile.

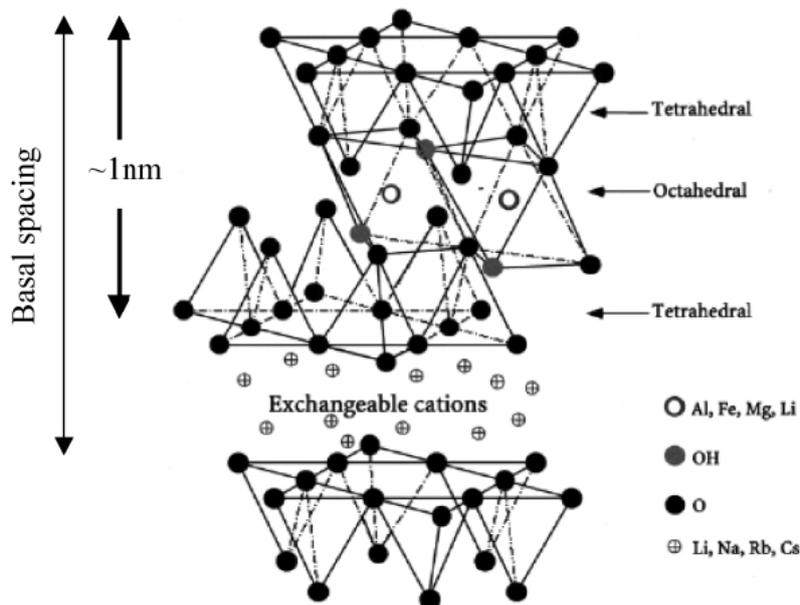


Figure 1. Représentation structurale d'un feuillet d'argile [1].

Dans le cas de la Montmorillonite, chaque feuillet possède une épaisseur d’environ 1 nm et est composé d’un plan d’octaèdres compris entre deux plans de tétraèdres. L’espace entre deux feuillets (encore appelé galerie) comprend des cations Na^+ ou Ca^{2+} qui compensent l’excès de charges négatives des feuillets. Les galeries sont en général hydratées. Le paramètre clé concernant les argiles est la période (épaisseur du feuillet + espace inter-feuillet) qui va de 0.9 nm pour des feuillets complètement accolés à 2nm en fonction de la nature des cations et de la quantité d’eau absorbée.

La Figure 2 présente les trois types de composites pouvant être obtenus par combinaison d’une matrice polymère et de particules d’argile. Si la compatibilité entre le polymère et l’argile est très faible, les chaînes de polymères ne pénètrent pas dans l’espace inter-feuillets et les feuillets d’argile restent empilés sous forme de particules microniques. On obtient ainsi un micro-composite dont les propriétés restent proches de celle du polymère pur. Si l’on parvient à faire pénétrer les chaînes de polymère entre les feuillets, on obtient alors un composite intercalé dont les propriétés peuvent déjà être nettement améliorées par rapport à la matrice seule. Enfin, si les interactions polymère-argile sont favorables, il est alors possible de détruire les interactions entre les feuillets d’argile et de répartir les plaquettes sous forme individuelle dans la matrice. On parle de système exfolié dont la surface spécifique augmente considérablement et dont les propriétés sont nettement améliorées (mécaniques, barrières, résistance au feu, ...).

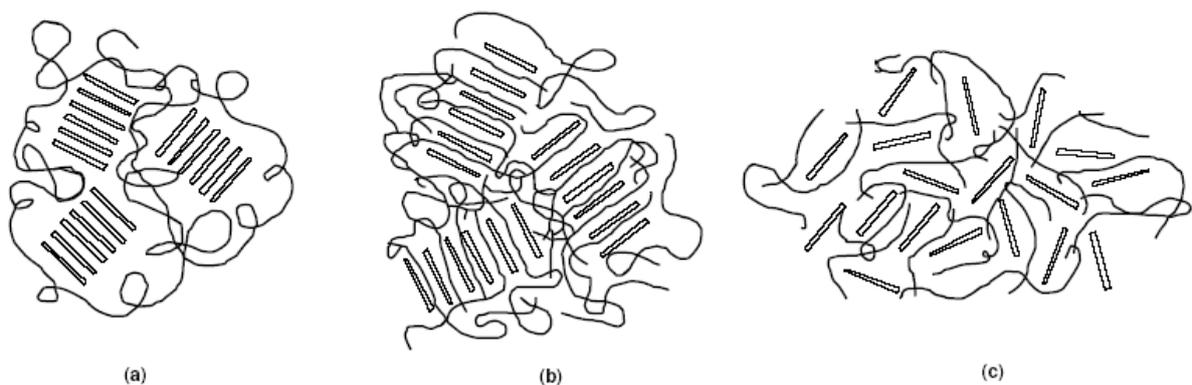


Figure 2. Représentation schématique des différentes classes de composites pouvant être obtenus par mélange d'un polymère et d'argile. (a) Micro-composite, (b) Intercalé, (c) Exfolié [2].

Pour cette raison, le système exfolié est particulièrement recherché. Afin de favoriser la compatibilité entre l’argile et les polymères, il faut souvent avoir recours à une modification de l’argile. Pour cela, il faut échanger les cations présents entre les feuillets d’argile par un surfactant. Cette substitution a deux intérêts majeurs. Du point de vue des interactions, elle permet de rendre l’argile organophile et ainsi d’améliorer la compatibilité entre l’argile et le polymère. Elle permet également d’augmenter la distance inter-feuillets et ainsi faciliter le passage des chaînes de polymère dans les galeries. Chaque argile peut échanger plus ou moins d’ions. Cette propriété exprimée par la capacité d’échange cationique (CEC) en meq/100g (milli équivalent pour 100g d’argile), correspond au nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d’argile séchée. Bien entendu la dispersion de l’argile résulte en partie du choix du surfactant. Usuki et al. [3] ont utilisé différents sels d’ammonium pour modifier une montmorillonite et ont montré que le surfactant devait comporter au moins 12 carbones (C12) pour obtenir une exfoliation satisfaisante dans le cas du PA6.

Les argiles précédemment citées ont en commun d’être constituées de feuillets possédant une épaisseur de l’ordre du nanomètre mais se différencient par leur dimensions latérales et leur capacité d’échange cationique. Le Tableau 1 regroupe les ordres de grandeur de ces paramètres en fonction du type d’argile [1].

	Saponite	Montmorillonite	Hectorite
dimension latérale (nm)	50-60	100-150	200-300
CEC (mequiv/100g)	86.6	110	120

Tableau 1. Dimension latérale et capacité d’échange cationique (CEC) selon le type d’argile [1].

1.1.2. Techniques d’élaboration des nanocomposites

1.1.2.1. Polymérisation in situ

La polymérisation in Situ consiste à faire polymériser les monomères en présence de l’argile. Les premiers travaux datant de 1965 [4] démontrent la faisabilité d’élaboration d’un Poly-Méthacrylate de Méthyle/argile (PMMA/argile) intercalé. Pour cela, le monomère polaire est préalablement inséré entre les feuillets d’une Montmorillonite Na⁺ puis la

polymérisation est réalisée par un amorceur radicalaire ou un rayonnement γ . Cette méthode a été reprise par des chercheurs de Toyota [3, 5] en 1993 dans le cas du PA6 que nous décrirons plus tard. Plus récemment, ce procédé a été utilisé dans le cas de Polyoléfines, de Polyesters ou du Polystyrène [6-9].

La polymérisation in Situ ne se limite pas qu’aux thermoplastiques et a déjà été employée dans le cas de matrice époxy [10]. L’argile est alors gonflée par un mélange du prépolymère et de l’agent de réticulation.

1.1.2.2. Procédé en solution

Dans le cas de polymère soluble dans l’eau, il est possible de préparer des nanocomposites par évaporation en utilisant l’eau comme solvant commun. L’argile non modifiée peut facilement être dispersée dans l’eau et mélangée par exemple avec des polymères tels que le Poly(oxyde d’éthylène) (PEO) ou l’alcool Polyvinylique (PVOH) [11, 12]. Des structures partiellement exfoliées et intercalées sont observées pour les nanocomposites à base de PVOH. En revanche, les nanocomposites à base de PEO sont intercalés sous forme de larges tactoïdes¹ avec cependant des zones non intercalées indiquant qu’une réagglomération de l’argile se produit pendant la phase d’évaporation de l’eau. On peut également travailler avec des argiles modifiées en choisissant le solvant adéquat. Par exemple, le chloroforme peut être employé dans le cas de la ϵ -caprolactone ou le Poly(acide lactique) (PLA) [13].

1.1.2.3. Polymérisation en émulsion

Considérant le caractère hydrophile de la Montmorillonite Na^+ , des tentatives de polymérisation en milieu aqueux ont été réalisées. Des nanocomposites à base de PMMA ou de Polystyrène (PS) et d’une Montmorillonite non modifiée ont ainsi pu être obtenus. L’analyse structurale de ces systèmes a indiqué une intercalation de l’argile [2].

1.1.2.4. Procédé par voie fondue

¹ Le terme de tactoïdes est généralement employé pour décrire des paquets de feuillets d’argile encore ordonnés. Ces paquets peuvent être composés de quelques unités jusqu’à plusieurs centaines de feuillets.

Le procédé par voie fondue consiste à mélanger l’argile avec le polymère fondu. Bien que la polymérisation in situ ou la polymérisation à partir d’émulsion soient des procédés envisageables, le procédé par voie fondue est bien évidemment le plus intéressant à l’échelle industrielle. Dans ce cas, la dispersion de l’argile dépend fortement du choix du surfactant et des conditions de mise en œuvre [14, 15].

1.1.3. Evaluation de la dispersion d’argile

Deux techniques sont couramment utilisées en parallèle. Il s’agit de la diffraction des Rayons X et de la microscopie électronique en transmission. La rhéologie est également une technique possible mais moins utilisée.

1.1.3.1. Diffraction des rayons X

La position du pic de diffraction du plan basal (001) d’empilement des feuillets d’argile (cf. Figure 1) fournit une évaluation directe de l’espacement entre les feuillets. Si l’argile est gonflée par le surfactant ou le polymère, ce pic se déplace vers les angles de plus petites valeurs. Cette technique permet donc de suivre la distance entre feuillets pour l’argile seule, pour des composites ou pour des systèmes intercalés. Si le nanocomposite est exfolié, les feuillets d’argile n’ont plus d’ordre et il n’y a plus de pic de diffraction. En utilisant le cuivre comme source de Rayons X ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), il est possible d’observer aux petits angles ($1 < 2\theta < 9^\circ$) des périodes d_{001} allant de 1 à 4 nm. Le suivi de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction renseigne également sur la régularité d’empilement des feuillets tandis que l’intensité indique le degré de destruction de l’empilement.

1.1.3.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie a l’avantage de donner une image directe de la répartition de l’argile. Cette technique est d’ailleurs très utile lorsque le pic de diffraction disparaît en RX. En effet, lorsque le pic de diffraction caractéristique des plans (001) de l’argile n’est plus visible, l’argile est soit parfaitement exfoliée soit intercalée avec une période supérieure à 4 nm. Cependant, la microscopie a également ses limites et nécessite de nombreuses images pour obtenir une vision globale du matériau. Une micrographie typique présente une alternance de

lignes sombres et claires correspondant respectivement aux feuillets d’argile et à la matrice polymère. Un exemple de micrographies de nanocomposites PA6/argile est donné à la Figure 3 [14]. Les auteurs utilisent ici deux alkylammoniums différents (l’un comporte deux groupements méthyle et deux chaînes alkyle de 18 carbones (M_2 (HT)₂-95) et l’autre comporte trois méthyles et une chaîne alkyle (M_3 (HT)₁). La diffraction des rayons X des nanocomposites à base de Montmorillonite modifiée par le premier surfactant indique un système intercalé comme en témoigne la micrographie (c). A l’opposé, l’absence de pic de diffraction avec l’emploi de l’autre surfactant révèle une structure exfoliée (micrographie (b)).

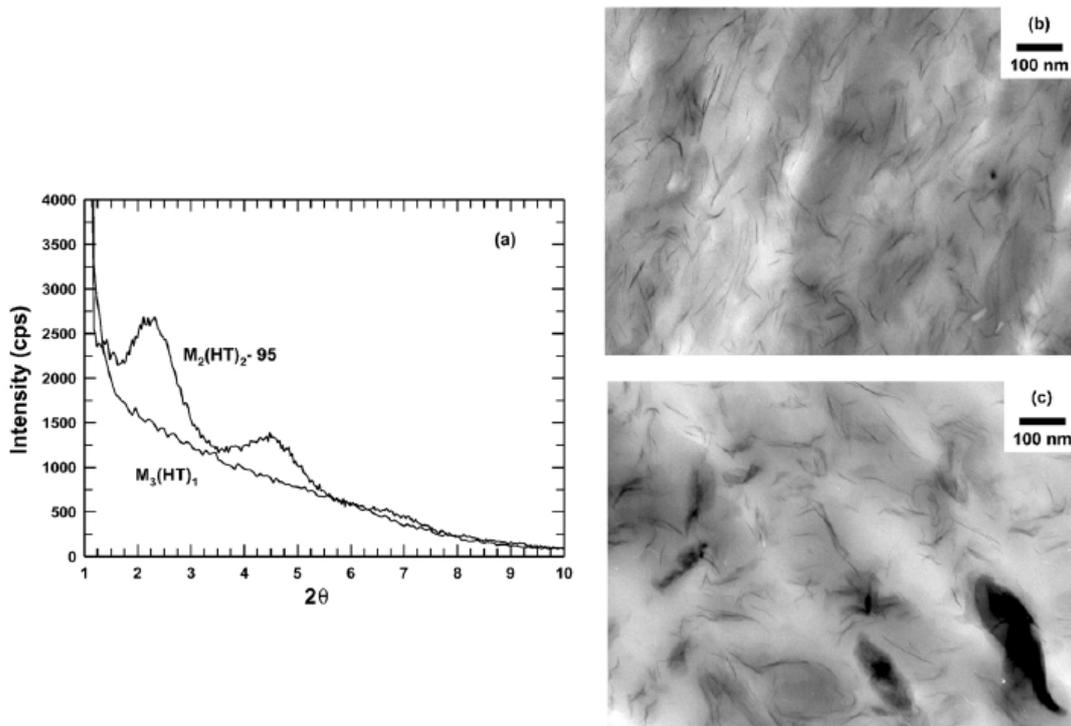


Figure 3. Correspondance entre diffractogrammes (a) et micrographies en transmission de deux nanocomposites PA6/argile. (b) Argile modifiée par M_3 (HT)₁. (c) Argile modifiée par M_2 (HT)₂-95 [14].

1.1.3.3. Rhéologie

Des analyses rhéologiques en régime dynamique peuvent renseigner sur l’état de dispersion de l’argile. Par l’exemple, la pente de l’évolution du module de cisaillement G' aux faibles fréquences de sollicitation est en général de 2 pour des polymères thermoplastiques

fondus. Lorsque l’argile est finement dispersée, les interactions entre les chaînes de polymère et les plaquettes d’argile sont nombreuses. La pente du module G' dans cette zone est alors inférieure à 2. La Figure 4 présente des courbes obtenues dans le cas de différents nanocomposites intercalés PLA/argile [16]. Aux basses fréquences, le module augmente avec le pourcentage d’argile et les nanocomposites présentent un comportement pseudo-solide.

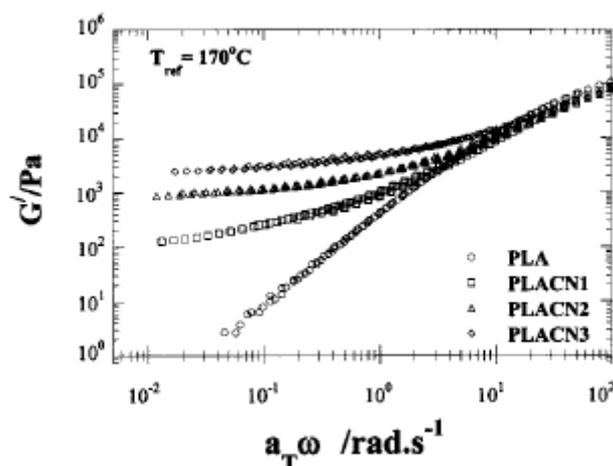


Figure 4. Evolution du module de torsion G' en fonction de la fréquence d'oscillation à 170°C pour le Poly(acide lactique) (PLA) et différents nanocomposites [16].

1.1.4. Propriétés des nanocomposites

1.1.4.1. Comportement mécanique

Les nanocomposites polymère/argile ont prouvé qu'ils sont de bons candidats pour augmenter la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau. La rigidité est souvent caractérisée par le module d'élasticité. La ténacité est plutôt évaluée à partir d'un essai choc et la résistance par la contrainte à rupture. Kim et al. [17] développent un nanocomposite Polypropylène/argile à 3wt% en greffant 2% d'anhydride maléique au PP et en modifiant la Montmorillonite pour assurer une bonne compatibilité polymère/argile. Le gain du module d'Young mesuré à 23°C est de 60% alors que la résistance à l'impact reste constante autour de 20-25 J/m. Vlasveld et al. [18] trouvent la même tendance dans le cas d'un nanocomposite PA66/mica modifié. L'augmentation du module à température ambiante

est de 25% et la contrainte à rupture est identique (90 MPa) pour le PA66 pur et le nanocomposite à 3.2wt% de taux de renfort.

L’augmentation de la température de déflexion sous charge (HDT) via l’incorporation de charges nanométriques est également très recherchée. L’ajout de 4.7wt% d’argile modifiée dans une matrice de Polyamide 6 permet ainsi d’augmenter de manière spectaculaire la valeur de la HDT de 65 à 152°C [5]. Cette propriété est également améliorée dans le cas du Polypropylène avec une augmentation de 109 à 141°C en ajoutant 6% de Montmorillonite modifiée [19].

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l’état solide, l’inconvénient majeur est que les nanocomposites polymère/argile possèdent une déformation à rupture limitée par rapport à la matrice pure pour des températures inférieures à T_g . La déformation des nanocomposites s’accompagne régulièrement de cavitations mise en évidence au cours d’un essai de traction uniaxiale [20] ou par microscope électronique in situ [21]. Des cavités critiques peuvent ainsi se développer dans le cas d’agrégats d’argile et provoquer une rupture anticipée du matériau.

1.1.4.2. Dégradation thermique

La dégradation thermique est souvent caractérisée par Analyse Thermogravimétrique (ATG). La stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence dès 1965 dans le cas d’un système PMMA/Montmorillonite intercalé (10% en masse) [4]. Ce nanocomposite possède une température de décomposition 40 à 50°C supérieure à celle du PMMA pur. Des résultats encore plus spectaculaires ont été obtenus pour un poly(diméthylsiloxane) (PDMS) pour lequel la dispersion de 10% d’argile exfoliée permet une augmentation de 140°C de la température de décomposition [22] par rapport au cas du PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration de la stabilité thermique à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition due à la présence de feuillets d’argile exfoliés.

1.1.4.3. Résistance au feu

La réduction de l’inflammabilité est un paramètre clé dans l’application des polymères techniques, notamment dans le domaine du bâtiment et des transports. Le cône calorimètre est la méthode la plus employée pour évaluer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont

le taux de chaleur libéré (HRR), la chaleur de combustion (H_c), la production de monoxyde de carbone et de fumée. La Figure 5 présente les résultats obtenus au moyen du cône calorimètre pour un Polyamide 66 (PA66), un microcomposite PA66/argile non modifiée (MMT-5) et un nanocomposite PA66/argile modifiée (OMMT-5) [23]. Le taux maximum de chaleur libérée (pic HRR) est 60% plus faible pour le nanocomposite par rapport à la matrice pure, ce qui est typique pour des nanocomposites polymère/argile [2]. Le gain est seulement de 32% pour l’argile non modifiée qui est totalement immiscible dans la matrice. Pour comprendre les raisons de ce phénomène, une série d’images peut être prise à intervalle régulier au cours de l’expérience. Il apparaît que le nanocomposite se recouvre d’un résidu carboné. Ce résidu possède des propriétés d’isolant thermique et d’imperméabilité vis-à-vis des gaz volatiles, limitant ainsi la perte de masse. On parle de phénomène d’intumescence.

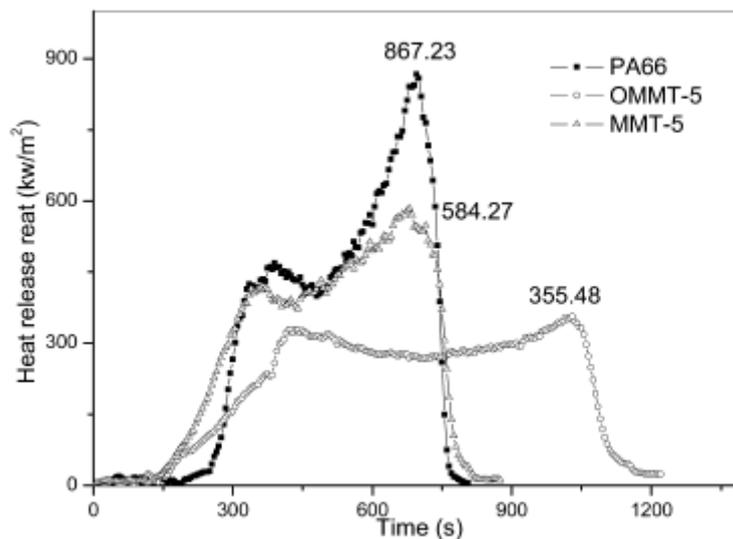


Figure 5. Taux de chaleur libérée (Heat Release Rate: HRR) d'une matrice PA66 pure, d'un microcomposite à 5% d'argile non modifiée (MMT-5) et d'un nanocomposite à 5% d'argile modifiée (OMMT-5) [23].

1.1.4.4. Perméabilité aux gaz

La diminution de la perméabilité aux gaz (eau, O_2 , CO_2 , ...) par incorporation de quelques pourcents d’argile a été mis en évidence par Swain et al. [24] dans le cas d’un nanocomposite PE/argile (diminution de 20% avec 2.5% de renfort) ou par Hasegawa et al.

[25] dans le cas d’un nanocomposite PA6/argile (diminution de 35% avec 2% de charges). L’amélioration des propriétés barrières est couramment attribuée à l’augmentation du chemin de diffusion (tortuosité) provoquée par la présence de plaquettes d’argile orientées et possédant un facteur de forme important (Figure 6). Cette amélioration des propriétés barrières est très importante pour l’industrie de l’emballage alimentaire car la taille des renforts ne nuit pas à la transparence des matériaux.

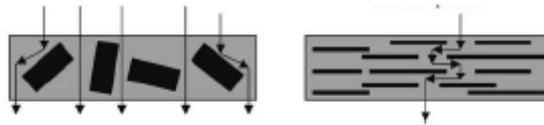


Figure 6. Représentation schématique de l'augmentation de la tortuosité dans le cas d'un nanocomposite avec des plaquettes d'argile ayant un facteur de forme important.

Nielsen [26] propose une équation simple pour prédire l’amélioration des propriétés barrières.

$$(1) P_c / P_0 = 1/[1+(L/2W)V_f]$$

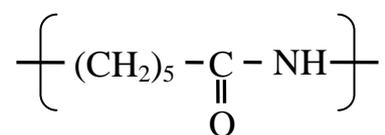
où P_C est la perméabilité du composite, P_0 la perméabilité du polymère, V_f est la fraction volumique du renfort, L est la longueur moyenne du renfort et W est l’épaisseur moyenne du renfort. Ce modèle 2D repose sur l’hypothèse que les plaquettes d’argile sont organisées parallèlement à la surface du film. Nous verrons plus tard que ceci est souvent valable dans le cas de films nanocomposites à renforts d’argile en raison des conditions de mise en forme.

Après ces quelques mots d’introduction générale sur les nanocomposites polymère/argile, nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux nanocomposites ayant pour matrice le polyamide 6 (PA6) ou l’acide Poly(lactique) (PLA).

I.2. Polyamide 6

I.2.1. Synthèse du Polyamide 6

Les polyamides sont les premiers polymères techniques de synthèse à avoir été découverts (1938). Du point de vue de la structure chimique, l’élément répétitif est constitué d’un groupement amide et d’un segment aliphatique plus ou moins long. C’est la longueur de ce segment qui différencie les Polyamides du type PA_x. Dans le cas du Polyamide 6 (PA6), l’élément répétitif de la chaîne est le suivant :



La polymérisation du PA6 s’obtient par polycondensation du ϵ -caprolactame après ouverture du cycle par l’eau. Les différentes étapes de la polymérisation sont décrites en Figure 7. Dans un premier temps, le groupement carbonyle du Caprolactame donne un doublet d’électron à la fonction acide de l’acide aminé. Nous obtenons ainsi un groupement carbonyle protoné et une extension réactive COO⁻ (Etape 1). Ensuite, il y a transfert du cation au carbone du groupement carbonyle (obtention d’un carbocation). Ce carbocation est instable et va réagir avec la fonction amine de l’acide aminé (étape 2). Enfin, il y a échange de proton entre le carbocation et l’extrémité réactive COO⁻. Nous obtenons ainsi un dimère qui va pouvoir réagir avec d’autres oligomères.

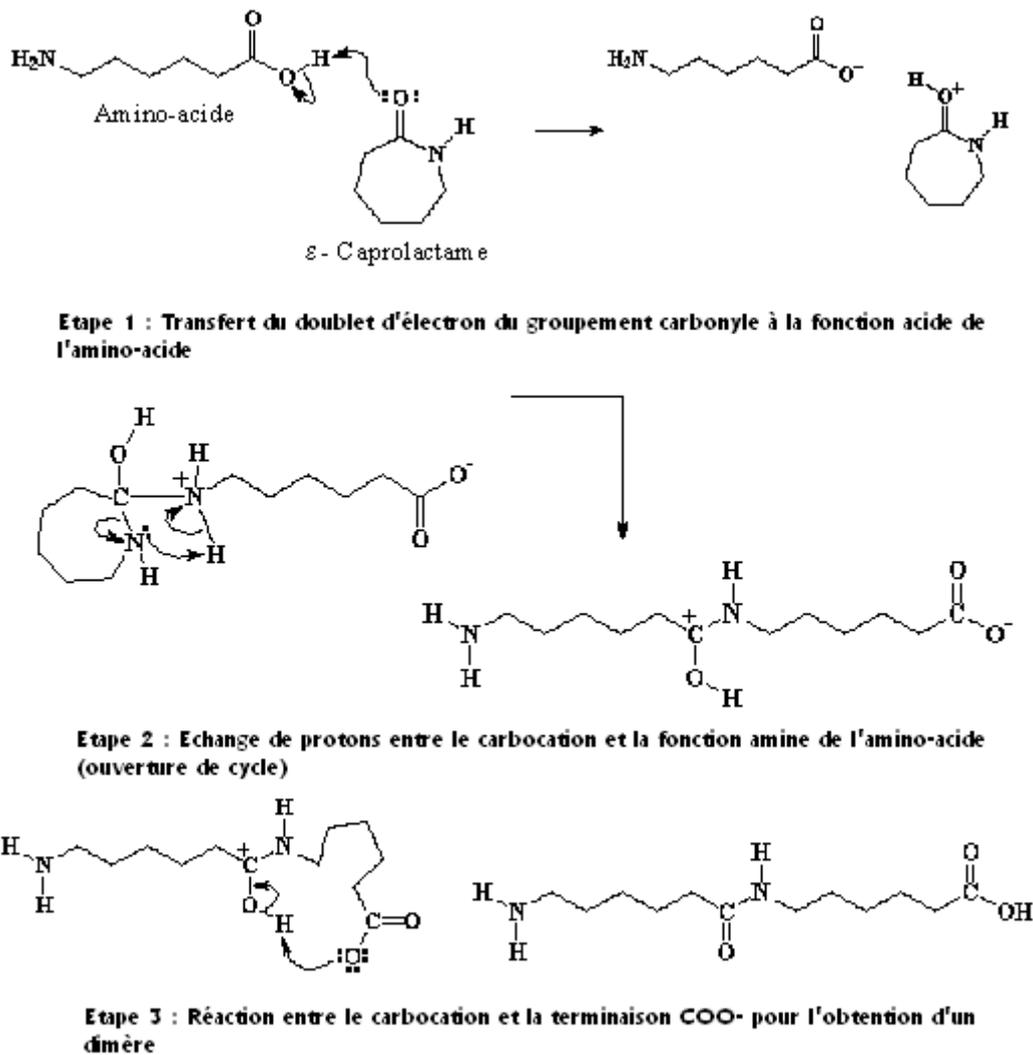


Figure 7. Description des différentes étapes de la polymérisation du PA6.

1.2.2. PA6 et absorption d'eau

Le PA6, comme l'ensemble des polyamides, est très hydrophile. Les molécules d'eau absorbées peuvent établir des liaisons hydrogène avec les groupements carbonyles ou amines des chaînes de PA6 à la place des liaisons hydrogène déjà établies entre les chaînes de PA6. Cette diminution de la densité de liaisons H interchaînes se traduit par une mobilité plus importante donc par une diminution de Tg. La quantité maximale d'eau absorbée dépend du taux d'humidité relative environnant. Ce résultat est présenté à la Figure 8.

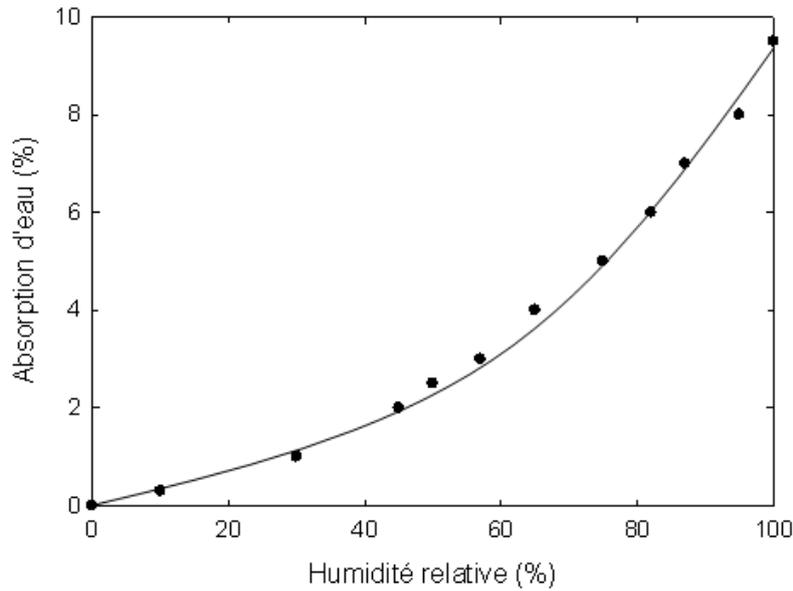


Figure 8. Evolution de l'absorption maximale d'eau pour un PA6 en fonction du taux d'humidité relative [27].

Il est également important de connaître l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'eau absorbée et donc du taux d'humidité relative. Pour un PA6 sec, T_g est de l'ordre de 60°C. Dans des conditions ambiantes (60% HR), la température de transition vitreuse diminue pour être d'environ 40°C. Enfin, à 100% HR, la T_g du PA6 est inférieure à 0°C [27]. En fonction des conditions de stockage des échantillons, la phase amorphe du PA6 à température ambiante est vitreuse ou caoutchoutique. Il est donc indispensable de maîtriser le taux d'humidité relative lorsque l'on souhaite étudier les propriétés, notamment mécaniques, de tels matériaux.

1.2.3. Phases cristallines du PA6

Le polyamide 6 est un polymère semi-cristallin polymorphe présentant deux phases cristallines, α et γ , et une phase mésomorphe β .

1.2.3.1. Phase α

La phase α est la forme la plus stable thermodynamiquement avec un point de fusion de 223°C [28]. Elle est décrite par Holmes [29] comme étant de type monoclinique : $a =$

9.56Å, $b = 17.24\text{Å}$, $c = 8.01\text{Å}$ et $\beta = 112.5^\circ$ (Figure 9). Les chaînes sont orientées selon l’axe b et possèdent une conformation zig-zag planaire. A l’intérieur de cette phase cristalline, les liaisons hydrogène se forment entre chaînes anti-parallèles dans les plans (002).

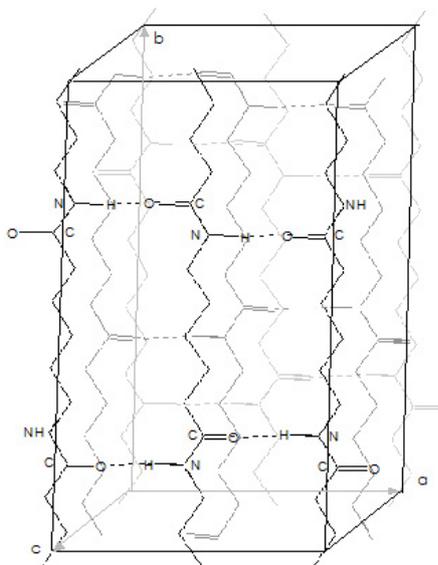


Figure 9. Description de la phase α selon Holmes [29].

Deux procédés principaux permettent d’obtenir la phase α . Un refroidissement lent à partir du fondu dans le cas du PA6 pur conduit généralement à l’obtention de cette phase. Un recuit en autoclave en présence d’eau surchauffée à 150°C pendant 1h permet d’atteindre un haut taux de cristallinité (environ 50%) de cette phase [30].

1.2.3.2. Phase γ

La structure γ est également de type monoclinique mais possède un point de fusion de 219°C [28], c’est-à-dire légèrement inférieur à celui de la phase α . La Figure 10 représente la structure γ proposé par Arimoto [31] dont les paramètres de maille sont : $a = 9.33\text{Å}$, $b = 16.88\text{Å}$, $c = 4.78\text{Å}$ et $\beta = 121^\circ$. Dans ce cas, les liaisons hydrogène se forment entre chaînes parallèles dans les plans (200). Ceci oblige les groupements amides à tourner d’un angle de 67° par rapport à l’axe de la chaîne.

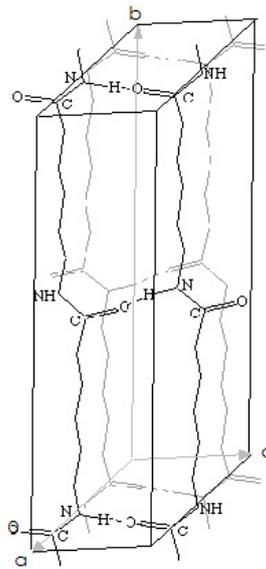


Figure 10. Description de la phase γ selon Arimoto [31].

Cette structure s’obtient principalement au cours de refroidissement rapide ou de cristallisation à basses températures. Certains auteurs prétendent que les chaînes de PA6 n’ont alors pas le temps ou n’ont pas la mobilité suffisante pour effectuer des repliements nécessaires à la formation de la phase α .

Il existe un traitement chimique réversible à l’iode décrit par Arimoto [31] qui permet l’élaboration d’un échantillon de PA6 majoritairement sous forme γ .

1.2.3.3. Phase β

Contrairement aux structures α et γ , la phase β est encore sujette à controverse. Certains auteurs la confondent volontiers avec la phase amorphe même si d’autres ont essayé de mettre en évidence son existence et son caractère métastable. On retrouve d’ailleurs plusieurs descriptions et plusieurs dénominations qui diffèrent d’un auteur à l’autre.

Pour Ziabicki [32], elle est constituée par la formation de liaisons hydrogène de façon aléatoire entre chaînes parallèles ou anti-parallèles au sein d’une maille hexagonale. ($a = c = 9.6\text{\AA}$, $b = 17.2\text{\AA}$ et $\beta = 120^\circ$).

Illers et al. [33] considère plutôt la phase β proche de la structure γ et la nomme d’ailleurs γ^* . Comme pour la phase γ , les liaisons hydrogène se forment entre chaînes parallèles. La grande différence est que cette phase est instable et se transforme en phase α lors d’un recuit.

Enfin, pour Stepaniak et al. [34], cette structure s’apparente à une structure α plissée puisque les liaisons hydrogènes se font entre chaînes anti-parallèles avec les groupements amides réalisant un certain angle par rapport à l’axe de la chaîne. Cet écart vis-à-vis d’une conformation zig-zag planaire conduit à un rétrécissement du paramètre cristallin selon l’axe b ($a = c = 9.56\text{\AA}$, $b = 16.88\text{\AA}$ et $\beta = 121^\circ$).

I.3. Nanocomposites PA6/argile

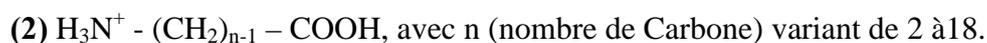
Les nanocomposites à base d’argile et de PA6 ont été les plus étudiés au cours des quinze dernières années. Cet engouement scientifique résulte de la convergence entre 3 facteurs : 1) l’intérêt pour les matériaux nanostructurés, 2) l’amélioration avérée des propriétés physiques et mécaniques, 3) le caractère nucléant des argiles sur le PA6. Nous allons dresser ci-après un panorama des résultats et des conclusions données dans la littérature de manière à définir le cadre de notre étude.

I.3.1. Techniques d’élaboration des nanocomposites PA6/argile

La polymérisation in situ et le procédé par voie fondue représentent les deux principales techniques utilisées pour l’élaboration de nanocomposites PA6 / argile.

I.3.1.1. Polymérisation in situ

Comme évoqué précédemment, la polymérisation in situ a été développée par des chercheurs de Toyota en 1993 [3]. Elle consiste à polymériser le monomère (le ϵ -Caprolactame) en présence de Montmorillonite modifiée. Les surfactants employés dans cette étude pour remplacer les cations Na^+ présents dans l’espace inter-feuillets sont des cations n-alkylammonium de la forme :



En réalisant cet échange ionique, l’espace inter feuillet augmente de 10Å pour l’argile non modifiée à 28Å après substitution par une chaîne comportant 18 carbones (C18). Cette étude a montré que cet espacement n’augmente réellement que pour $n > 11$.

Il faut ensuite incorporer le ϵ -caprolactame à 250°C pour la polymérisation en présence d’argile modifiée. L’ouverture de cycle se fait par l’intermédiaire de l’extrémité acide du surfactant qui remplace l’eau employée dans le cas de la polymérisation du PA6 pur (cf. Figure 7). En fin de réaction, les chaînes de PA6 sont reliées chimiquement aux alkylammonium qui eux-mêmes possèdent des liaisons ioniques avec les plaquettes d’argile.

1.3.1.2. Procédé par voie fondue

Dans le cas du procédé par voie fondue, le polymère est directement mélangé à hautes températures avec l’argile modifiée. Une modification préalable de l’argile permet de rendre l’argile organophile. Les chaînes de polymère pénètrent ainsi entre les feuillets d’argile et permettent d’obtenir une répartition des renforts sensiblement identique au cas de la polymérisation in situ. Par ce procédé, les interactions entre les chaînes de polymère et les plaquettes d’argile sont moins fortes que dans le cas de la polymérisation in situ.

L’exfoliation des plaquettes d’argile pour les nanocomposites obtenus par voie fondue dépend de la masse molaire de la matrice. Fornes [35] met en évidence par observation en microscopie électronique par transmission et par diffraction des rayons X aux petits angles que l’argile est d’autant mieux exfoliée que la masse molaire du PA6 est élevée. Pour cela, il incorpore 1.5%wt d’argile dans différents PA6 fondus. L’échantillon ayant la plus faible valeur de masse molaire ($M_n = 16000$ g/mol) se présente plus ou moins sous forme de paquets d’argile et possède un pic de diffraction aux alentours de $2\theta = 5^\circ$, signe que l’argile est intercalée. Pour les échantillons avec la même proportion d’argile mais possédant une masse molaire plus importante (22000 et 29300 g/mol), les clichés de MET révèlent une structure bien exfoliée et le pic aux petits angles a disparu. Des analyses rhéologiques indiquent que les échantillons de masses molaires les plus élevées possèdent également les viscosités du fondu les plus importantes. A partir de ces résultats, l’amélioration de la dispersion de l’argile est attribuée à l’augmentation des contraintes de cisaillement générées dans le fondu par les masses molaires les plus importantes.

1.3.1.3. Influence du procédé sur les propriétés des nanocomposites

Dans le cas de la polymérisation in situ, les interactions entre les chaînes de PA6 et l’argile sont de type ionique. Dans le cas du procédé par voie fondue, il n’y a pas d’interaction ionique mais des interactions secondaires plus faibles. Cette différence concernant les interactions polymère-renforts n’est pas sans conséquence sur la cristallisation. Lincoln et al. [36] se sont particulièrement penché sur le sujet. Ils ont caractérisé des échantillons à 2 et 5% de Montmorillonite par polymérisation in situ, et des échantillons à 4% obtenus par voie fondue. La dispersion de l’argile est sensiblement la même pour chaque matériau avec une distance entre feuillets d’argile de l’ordre de 40-60nm. Par contre, les nanocomposites se différencient par leur structure cristalline. Les nanocomposites élaborés par polymérisation in situ possède des cristaux plus petits et moins ordonnés. Lincoln argumente en termes de mobilité sur le fait que les chaînes attachées par des liaisons ioniques à la surface de l’argile ont plus de difficultés à venir s’incorporer lors la croissance des cristaux. Tung et al. [37] tentent également de différencier les deux procédés en comparant les propriétés rhéologiques d’un PA6/argile à 3% obtenu par voie fondue et le même nanocomposite obtenu par polymérisation in situ. Ce dernier possède une viscosité du fondu plus élevé. Cependant, l’analyse morphologique indique que les structures sont certes exfoliées, mais les plaquettes sont mieux dispersées dans le cas de la polymérisation in situ. Cette étude montre à quel point il est difficile de différencier les deux principales techniques d’élaboration de nanocomposites PA6/argile en raison du nombre de paramètres très importants (dispersion, histoire thermomécanique, ...) qui peut varier entre les deux types de matériaux.

1.3.2. Cristallisation du PA6 et de nanocomposites PA6/argile

1.3.2.1. Influence de l’histoire thermomécanique

Avant d’étudier la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites, il faut noter qu’il n’est pas facile de supprimer en totalité le passé thermomécanique d’un polyamide [38-40]. Aharoni [38] souligne que tout cisaillement imposé au PA6 fondu favorise l’alignement de liaisons hydrogène qui persistent lorsque le matériau est à nouveau fondu et ce même pour des temps de maintien dans le fondu assez longs. Cet arrangement local peut alors agir comme site de nucléation au cours de la cristallisation. A partir de ce constat, une erreur

classique est de comparer la cinétique de cristallisation d’un granulé de PA6 avec celle de son nanocomposite obtenu par voie fondue. En effet, cette méthode d’élaboration des PA6 nanocomposites consiste à mélanger en extrudeuse une argile modifiée avec les granulés de polymère. Le nanocomposite a dans ce cas un passé thermomécanique différent du PA6 pur puisque ce dernier n’a pas subi le passage en extrudeuse. Les auteurs pensant supprimer le passé thermomécanique par fusion des échantillons en DSC arrivent tous à des conclusions pouvant être remises en cause. Par exemple, L. Liu et al. [41] étudient la position de l’exotherme de cristallisation en DSC au cours d’un refroidissement à 5°C/min. Le granulé de PA6 possède une température de cristallisation égale à 170°C alors que celle des nanocomposites obtenue par voie fondue se situe aux alentours de 190°C. Liu conclut de ses résultats que la présence d’argile augmente la cinétique de cristallisation et a un effet important de nucléation hétérogène. X. Liu et al. [42] commettent la même erreur et aboutissent aux mêmes conclusions. Hors, d’après les observations de Fornes [39] ou de Murthy [40] par exemple, l’augmentation de T_c ou du temps de demi-cristallisation entre le granulé de PA6 et ses nanocomposites obtenus par voie fondue est peut-être davantage due au passage en extrudeuse et à la création d’un ordre local qu’à la présence d’argile elle-même. L’écart de la durée de cristallisation entre un échantillon extrudé et un granulé de PA6 pur s’intensifie avec l’augmentation de la masse molaire (Figure 11). Les masses molaires élevées amplifient le cisaillement et exacerbent donc le rôle du passé thermomécanique.

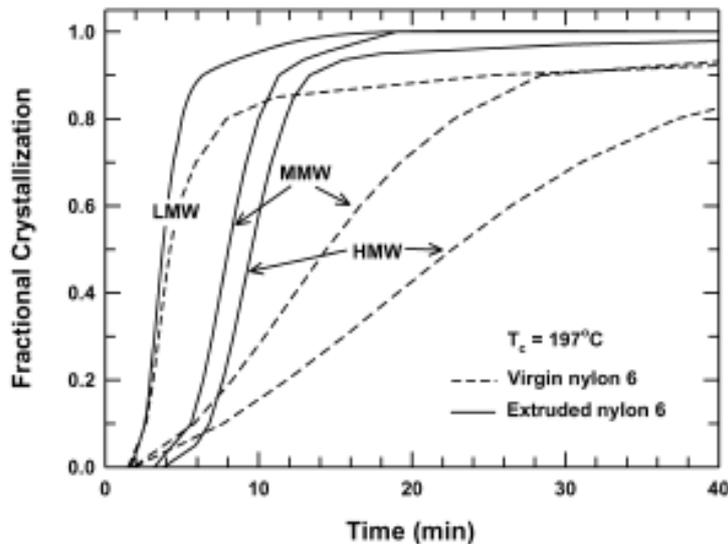


Figure 11. Fraction cristallisée à 197°C en fonction du temps pour des échantillons de PA6 sous forme de granulés ou extrudés. LMW, MMW et HMW correspondent respectivement à $M_n = 16400$, 22000 et 29300 g/mol [39].

1.3.2.2. Cristallisation isotherme

Ce type de cristallisation représente les conditions les plus favorables pour l’étude de la cinétique. Après avoir été fondus à une certaine température supérieure à la température de fusion, les échantillons sont rapidement refroidis jusqu’à la température de l’isotherme.

- Effet de la présence de charges

Le PA6, comme la plupart des polymères semi-cristallins, présente une cinétique de cristallisation plus faible lorsque la température à laquelle s’effectue l’isotherme augmente. Ce comportement est typique d’un processus de cristallisation gouverné par la vitesse de germination.

Wu et al. [43] utilisent un PA6 et des nanocomposites à base de Saponite obtenus par polymérisation in situ. Les échantillons nanocomposites sont coupés sous forme de granulés à la sortie du réacteur. La température de l’isotherme varie de 199 à 207°C. Ce changement a pour conséquence d’augmenter la durée nécessaire à la cristallisation quel que soit l’échantillon considéré (Tableau 2). L’ajout de 2.5wt% de saponite permet d’accélérer la

cristallisation à 199 et 203°C par rapport au PA6 pur. A 207°C, la durée de cristallisation est équivalente. L’ajout en plus grande quantité d’argile conduit à un fort ralentissement avec des durées similaires au PA6 pur à 199 et 203°C, mais avec un temps de cristallisation beaucoup plus important pour une isotherme à 207°C. Le temps nécessaire au début de la cristallisation est voisin entre tous les échantillons à une température donnée. Ces observations conduisent Wu à considérer une compétition entre nucléation et croissance. Aux faibles valeurs de T_{iso} , l’effet nucléant des plaquettes l’emporte et permet d’augmenter la cinétique de cristallisation. Par contre lorsque la température de l’isotherme augmente, c’est la croissance qui l’emporte. Dans ce cas, la présence d’argile réduit la mobilité des chaînes et donc la croissance des cristaux, d’autant plus que le taux d’argile est important.

T_{iso} (°C)	t PA6 (min)	t PA6 2.5% SA (min)	t PA6 5% SA (min)
199°C	18.5 (8.44)	12 (8.21)	16 (8.86)
203°C	28 (10.91)	21 (11.07)	29 (12.68)
207°C	46 (19.7)	48 (18.28)	75 (21.79)

Tableau 2. Durée de cristallisation d’un PA6 et de ses nanocomposites pour différentes températures de cristallisation. Entre parenthèses, les valeurs en minutes du temps nécessaire au début de cristallisation [43].

Des interprétations similaires sont proposées par Fornes et al. [39] qui ont étudié le comportement en cristallisation isotherme de PA6 nanocomposites à base de montmorillonite modifiée obtenus par voie fondue en faisant varier le taux d’argile et la masse molaire de la matrice. Pour s’affranchir des différences du passé thermomécanique, Fornes impose à tous ses échantillons un passage en extrudeuse dans les mêmes conditions puis étudie le comportement en cristallisation isotherme à 197°C. Pour les faibles teneurs en argile (1.6wt%), la présence de plaquettes permet d’augmenter la vitesse de cristallisation. Par contre pour des taux plus élevés (3wt%), la vitesse de cristallisation est à nouveau diminuée et peut même être inférieure à celle du PA6 pur pour les fortes concentrations (7wt%). Fornes argumente qu’il y a une compétition entre l’effet nucléant des plaquettes et la diminution de la mobilité des chaînes de PA6 en présence de plaquettes d’argile.

Maiti et al. [44] ont étudié l’influence de la température de l’isotherme entre 170 et 200°C sur la cinétique de cristallisation pour un PA6 et deux nanocomposites obtenus par polymérisation in situ à 1.6 et 3.7 wt% de Montmorillonite. Il ressort de cette étude que la vitesse de cristallisation des nanocomposites à chaque température est supérieure à celle du PA6 pur. Dans le cas du nanocomposite à 3.7wt%, ce phénomène est d’autant plus marqué que T_{iso} augmente (Figure 12). Cependant, le fait de fondre les échantillons pendant 3 minutes à seulement 230°C peut fausser ces observations. On peut soupçonner que de telles conditions n’assurent pas la fusion complète de tous les cristaux et peuvent donc introduire un éventuel effet « d’autoensemencement ».

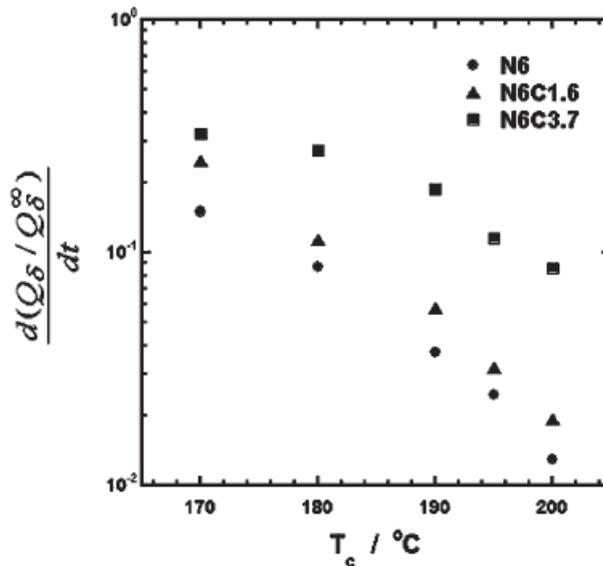


Figure 12. Vitesse de cristallisation globale en fonction de la température de l’isotherme pour un PA6 et deux nanocomposites à 1.6 et 3.7wt% de Montmorillonite [44].

L’autre résultat intéressant de cette étude est que le temps nécessaire à l’apparition des premiers germes dans le cas du nanocomposite est très court et indépendant de la température de l’isotherme. La vitesse de nucléation est si rapide que la taille des sphérolites des nanocomposites devient très faible. Ces sphérolites ne sont même plus observables dans le cas du nanocomposite à 3.7%. Pour l’échantillon à 1.6% d’argile, quelques sphérolites sont observables loin des plaquettes car la quantité d’argile n’est pas suffisante pour nucléer tous les cristaux. A partir de ces résultats et d’observation en microscopie électronique en

transmission, Maiti propose une croissance épitaxiée des cristaux de part et d’autre des plaquettes d’argile selon le modèle décrit à la Figure 13.

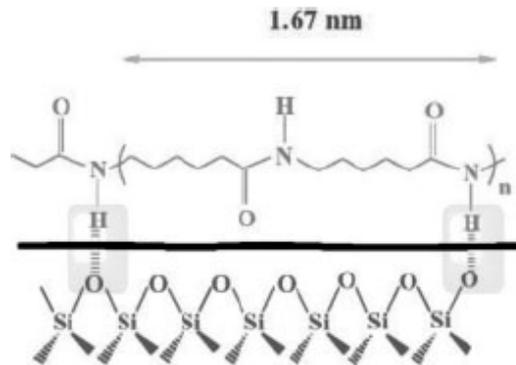


Figure 13. Modèle schématique de la nucléation du PA6 à partir de la surface d’une plaquette d’argile [44].

Lincoln et al. [45] étudie la dépendance en température des fractions relatives des phases α et γ en fonction du taux d’argile et des interactions polymères – renforts. A partir de ces résultats, ils en concluent que les cristaux γ , en accord avec Maiti, se forment à proximité de la surface des plaquettes et que la phase α se forme loin des plaquettes. VanderHart et al. [46] aboutissent à la même conclusion en comparant par RMN le T1 des phases α et γ .

- Influence de la température de cristallisation isotherme sur les phases cristallines formées

Du point de vue de la structure cristalline, Kyotani et al. [47] ont mis en évidence que la phase α est prédominante pour des températures supérieures à 200°C alors que la phase γ domine pour des températures inférieures à 100°C. Entre les deux, les deux phases cristallines coexistent. Ce phénomène est attribué à la dépendance en température des vitesses de cristallisation de chacune des phases. Maiti et al. [44] trouvent les mêmes résultats et montrent que le PA6 cristallise majoritairement sous forme α pour une température de l’isotherme supérieure à 195°C et sous forme α et γ pour des températures inférieures à 195°C. Ce résultat est également présent chez Zapata-Espinoza et al. [48] et chez Medellin-

Rodriguez et al. [49], mais avec des gammes de température légèrement différentes. Medellin-Rodriguez fait d’ailleurs remarquer que la température à laquelle il y a passage d’une cristallisation sous forme α à une cristallisation sous forme γ dépend de la masse molaire de la matrice. Par exemple dans le cas du PA6, cette température limite est de 100°C pour $M_n = 16000$ g/mol et de 150°C pour $M_n = 35000$ g/mol. La formation de cristaux γ est ici expliquée par des considérations de mobilité. D’après l’auteur, l’augmentation de la masse molaire semble rendre plus difficile le repliement des segments de PA6 sur eux-mêmes. Il y aurait ainsi plus de chaînes parallèles conduisant à la formation de cristaux γ . En fait, cette explication n’est guère convaincante dans la mesure où les cristaux α ne comportent pas de repliements de chaînes et adoptent plutôt une cristallisation sous forme de micelles.

Dans le cas des nanocomposites, Maiti et al. [44] identifient une cristallisation principalement sous forme γ quelle que soit T_{iso} comprise entre 170 et 200°C. De leur côté, Wu et al. [43] signalent une cristallisation sous forme α lors d’une isotherme à 205°C pour des nanocomposites à base de saponite. Enfin Zapata-Espinoza et al. étudient des nanocomposites obtenus par polymérisation in situ en présence de Montmorillonite modifiée. Ils montrent qu’à 80°C, les échantillons cristallisent sous forme γ , alors qu’à 175 ou 200°C, la cristallisation se fait sous forme α .

- Cas d’un composite PA6 / caoutchouc fonctionnalisé

Zhang et al. [50] étudient le comportement en cristallisation isotherme d’un composite à 30% de PA6 et 70% de particules de caoutchouc fonctionnalisé de taille 50-150nm. Le point intéressant est que le composite possède deux exothermes distincts lors de la cristallisation isotherme (Figure 14). On peut constater que le premier pic se déplace vers les temps courts lorsque la température de l’isotherme augmente alors que le second pic se déplace vers les temps plus longs. En général, la cristallisation d’un polymère est gouvernée par la vitesse de nucléation. Lorsque la température augmente, la vitesse de nucléation est plus faible et donc la cinétique globale de cristallisation est ralentie. Si la cristallisation est gouvernée par la vitesse de croissance, alors la cinétique globale est plus rapide lorsque la température augmente. Il apparaît donc que le premier pic correspond à une cristallisation gouvernée par la vitesse de croissance et le second pic par la vitesse de germination. De là, il est interprété que

le premier pic correspond à la cristallisation sous forme γ de cristaux nucléés à partir du caoutchouc, alors que le second est attribué à la cristallisation sous forme α de cristaux à l’intérieur des domaines de PA6. Les résultats de Maiti que nous avons déjà évoqués viennent conforter ces interprétations. Il avait montré, que lorsque les cristaux sont nucléés à la surface des plaquettes d’argile, le temps nécessaire à l’apparition du premier germe est indépendant de la température de cristallisation.

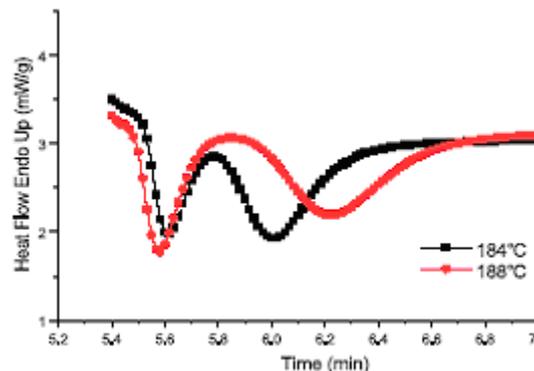


Figure 14. Flux de chaleur en fonction du temps lors d’une isotherme à 184°C et à 188°C d’un composite PA6 / Caoutchouc fonctionnalisé [50].

1.3.2.3. Cristallisation non isotherme

L’étude de la cristallisation peut également se faire dans des conditions non isothermes. Ce comportement est généralement suivi par DSC. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement peut être un paramètre variable.

- Influence de la vitesse de refroidissement

Le PA6 et ses nanocomposites suivent un comportement classique vis-à-vis de la vitesse de refroidissement [51-53]. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la température de cristallisation (T_c) des deux types de matériaux diminue.

De nombreuses études se sont intéressées aux formes cristallines formées en fonction de la vitesse de refroidissement. Pour un refroidissement de 10°C/min à partir de 240°C, Wu et al. [53] montrent par diffraction des rayons X à l’ambiante que le PA6 cristallise sous forme α et γ , alors que le nanocomposite à 2.5 wt% de saponite obtenu par polymérisation in

situ cristallise sous forme α . Lorsque le taux de saponite est de 5% en poids, il y a une cristallisation majoritairement sous forme γ . Maintenant, si on remplace la saponite par de la montmorillonite, on obtient une cristallisation principalement sous forme α même si le passage de 2.5 à 5% en poids de Montmorillonite s’accompagne de l’apparition du pic caractéristique de la phase γ . Wu en conclut que la présence d’argile joue probablement un rôle important concernant la vitesse de cristallisation de la forme α aux faibles taux de renforts et un rôle de nucléation hétérogène de la forme γ pour les taux plus élevés.

Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, les résultats sont différents. Wu suit le même protocole que précédemment mais refroidit cette fois-ci ses échantillons rapidement jusqu’à l’ambiante (50°C/min). Dans ces conditions, tous les échantillons possèdent majoritairement la phase γ , à l’exception du nanocomposite à 2.5% de saponite qui continue à cristalliser sous forme α . Ces résultats indiquent qu’un refroidissement rapide favorise la formation de cristaux γ pour le PA6 comme pour les nanocomposites à base de montmorillonite et confirme que la présence de saponite en faible quantité a pour effet d’accélérer la cristallisation sous forme α . L’auteur ne fournit pas d’explications à ce phénomène. Toutefois, la comparaison de la position et de la forme de l’exotherme de cristallisation au cours du refroidissement ou la comparaison des énergies d’activation déterminées au cours de cristallisations isothermes [43] révèlent que la montmorillonite et la saponite ont un effet de nucléation hétérogène, sans que le paramètre à l’origine de la différenciation γ , α ne soit identifié.

- Influence de la présence de charges sur la température de cristallisation

Kamal et al. [54] ont réalisé des expériences de dilatométrie en conditions isobares. Pour cela, ils suivent la variation du volume spécifique d’un PA6 et de son nanocomposite à 2% en poids de montmorillonite lors d’un refroidissement à 2.5°C/min à partir de 250°C. Quelle que soit la valeur de la pression, l’ajout de charges a pour conséquence de diminuer d’environ 7°C la température de cristallisation ainsi mesurée. Par exemple, le PA6 présente un maximum de la vitesse de changement du volume spécifique à 185°C sous 10 MPa alors que le nanocomposite a ce maximum pour $T = 179^\circ\text{C}$.

Xie et al. [55] étudient la cristallisation d’un PA6 et de son nanocomposite à 2.4wt% de Na-MMT obtenu par voie fondue. Les échantillons utilisés en DSC sont découpés dans des barreaux injectés, puis sont fondus pendant 10min à 280°C. La température de cristallisation est mesurée à 20°C/min. Dans ces conditions, l’ajout de charges conduit au résultat inverse de Kamal, à savoir que la température de cristallisation passe de 183.3°C pour le PA6 à 186.0°C pour le nanocomposite.

Enfin, Wu et al. [53] trouvent un comportement en accord avec Xie. Ils font varier la vitesse de refroidissement entre 1 et 50°C/min. Pour chaque vitesse, ils remarquent que la température de cristallisation des nanocomposites à base de saponite ou de montmorillonite est plus élevée que celle du PA6. L’écart entre le PA6 et ses nanocomposites est d’ailleurs d’autant plus grand que la vitesse de refroidissement est élevée. D’autre part, la largeur de l’exotherme des nanocomposites est plus faible que celle du PA6 pur. Ils en concluent que la présence d’argile accélère la cinétique de cristallisation ou favorise une nucléation hétérogène des cristaux.

- Influence de la présence d’argile sur le taux de cristallinité

A même masse molaire et pour des conditions de refroidissement équivalentes, l’ajout de charges n’a pas de réel effet sur le taux de cristallinité du PA6 [39]. En effet, le PA6 possède un taux de cristallinité de 29% contre 27% pour son nanocomposite à 3%. Xie et al. [55] mesurent eux aussi les taux de cristallinité d’un PA6 et de son nanocomposite à 2.4% de montmorillonite. Dans les deux cas, ils trouvent une valeur comprise entre 34 et 35%, ce qui tend à prouver, comme pour l’étude de Fornes, que le taux de cristallinité n’est pas affecté par la présence d’argile.

La vitesse de refroidissement a un effet notable sur le taux de cristallinité. Comme nous l’avons déjà mentionné, le taux de cristallinité du PA6 diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente, jusqu’à devenir nul dans le cas d’une trempe. Le nanocomposite au contraire voit sa quantité de cristaux rester constante quelle que soit la vitesse de refroidissement. Fornes et al. [39] remarquent que le taux de cristallinité en peau de ses éprouvettes injectées est le même que celui en cœur. Ce résultat est bien différent pour le PA6 pur qui passe de 27% en peau à 33% en cœur. Bureau et al. [56] arrivent aux mêmes constats.

Les PA6 nanocomposites trempés ou refroidis à 30°C/min présentent tous les deux un taux de cristallinité de 25% environ.

1.3.2.4. Refroidissement extrêmement rapide

La cristallisation des nanocomposites PA6-argile peut également avoir lieu dans des conditions hors équilibre générées par un refroidissement très rapide à partir du fondu comme c’est souvent le cas lors des procédés de mise en forme des polymères.

Illers et al. [33] injectent des éprouvettes de PA6 d’un millimètre d’épaisseur dans un moule à 20°C. Le thermogramme DSC après ce refroidissement rapide présente un exotherme de cristallisation froide situé quelques degrés après le passage de la température de transition vitreuse suivi d’un large exotherme allant de 100 à 190°C. Un recuit d’une heure à 48°C permet de supprimer la cristallisation froide et laisse apparaître en diffraction des Rayons X la raie principale de la phase γ . Ces cristaux sont issus de l’amorphe qui n’a pu cristalliser au cours de la trempe et qui trouve pour $T > T_g$ suffisamment de mobilité pour cristalliser. Des recuits dans la zone 100-190°C permettent la formation de cristaux α mais n’affectent pas la raie γ . Ces cristaux ne sont donc pas le résultat d’une transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. A l’époque, l’auteur ne pouvait pas expliquer ce phénomène qui est typique d’une transformation en phase α de la phase β formée au cours de la trempe [30, 57] et correspond au large exotherme observé en DSC.

Liu et al. [58] réalisent des films par compression qu’ils trempent dans de l’azote liquide. Ils procèdent ensuite à des recuits d’1 heure à différentes températures et suivent l’évolution de la structure cristalline (Figure 15). Les résultats pour le PA6 pur sont les mêmes que ceux d’Illers. Dans le cas du nanocomposite à 5% en poids d’argile, Liu note la présence de cristaux γ qui se sont formés au cours de la trempe. La présence d’argile a donc pour effet de favoriser la cristallisation du PA6. Un recuit à 160°C conduit également à l’apparition de cristaux α , indiquant qu’une partie de la phase β a été générée lors du refroidissement. Concernant le taux de cristallinité de chacun des échantillons, il est à noter que celui du PA6 est quasi nul après la trempe. En fait, Liu ne fait pas la différence entre la phase amorphe et la phase β . Il faut un recuit à 70°C pour que le PA6 cristallise et atteigne un taux de cristallinité proche de 35%. Le nanocomposite après trempe a déjà cristallisé et son

taux de cristallinité est de l’ordre de 45%, confirmant un peu plus le rôle important joué par l’argile lors de la cristallisation.

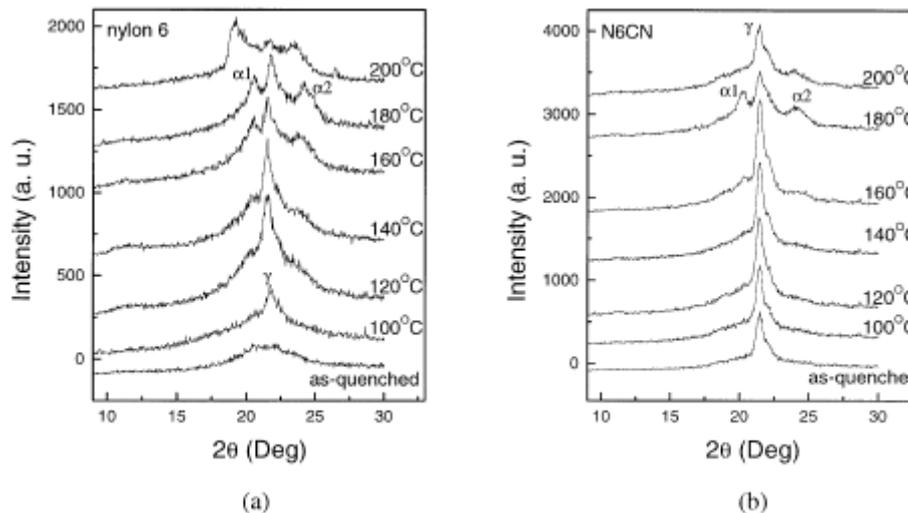


Figure 15. Evolution de la structure cristalline après une trempe dans de l’azote liquide en fonction d’un recuit d’une heure à différentes températures. a) PA6, b) PA6 nanocomposite [58].

Bureau et al. [56] ont également étudié la cristallisation d’échantillons trempés en enregistrant la première chauffe en DSC après trempe. Comme pour Liu, le PA6 trempé comporte une cristallisation froide vers 70°C. Comme l’endotherme de fusion est simple avec une température de fusion égale à 220°C, il en conclut que la forme cristalline qui se forme lors de la cristallisation froide ne peut être la forme γ stable déjà évoquée. Il soupçonne la formation d’une phase γ instable qui se transforme en phase α plus stable lors de la chauffe (évènement indétectable par DSC). Dans le cas du nanocomposite, il obtient les mêmes résultats que Liu, à savoir que lors de la trempe le PA6 nanocomposite cristallise majoritairement sous forme γ et ne manifeste pas de cristallisation froide.

1.3.2.5. Stabilité thermique des phases

Toutes les études montrent que les cristaux α sont stables thermiquement jusqu’à leur température de fusion. Il en est autrement des deux autres phases. La phase β est connue pour se transformer en phase α dès 120°C [30, 59]. La phase α ainsi générée est stable jusqu’à la

fusion des cristaux. La stabilité thermique de la phase γ est beaucoup moins claire. Certains auteurs ont d’abord étudié la stabilité de la phase γ obtenue par traitement à l’iode. Notamment, Ramesh et al. [60] ont réalisé le suivi in situ de la stabilité de cette phase par diffraction des rayons X aux grands angles. Cet essai n’est possible qu’en l’absence de la phase α puisque celle-ci subit une transition de Brill à 160°C [61]. Cette transition de phase a pour conséquence de rapprocher les deux raies caractéristiques de la phase α vers celle de la phase γ . Il est alors impossible de constater la présence ou non de la phase γ une fois la transition de Brill franchie. Dans le cas d’une structure γ obtenue par traitement à l’iode, la raie principale est stable jusqu’à 210°C, température correspondant à la fusion des cristaux γ .

En ce qui concerne les cristaux γ obtenus lors d’un refroidissement, il est probable que la perfection de ces cristaux soit plus faible et donc que la stabilité de cette phase ne soit pas garantie jusqu’à sa fusion. Medellín-Rodriguez et al. [62] étudient la cristallisation isotherme du PA6 à 120°C. Cet échantillon cristallise sous forme γ (A Figure 16), stable jusqu’à sa fusion à 212°C. La diffraction des RX après une chauffe jusqu’à 217°C révèle une recristallisation partielle sous forme α (D Figure 16). Les auteurs constatent en outre que plus la température de l’isotherme est basse, plus le second endotherme à 220°C est conséquent. Cela signifie que les cristaux γ sont d’autant plus instables que l’isotherme est réalisée à basses températures. Ceci a pour conséquence de faciliter d’autant plus la transition $\gamma \rightarrow \alpha$.

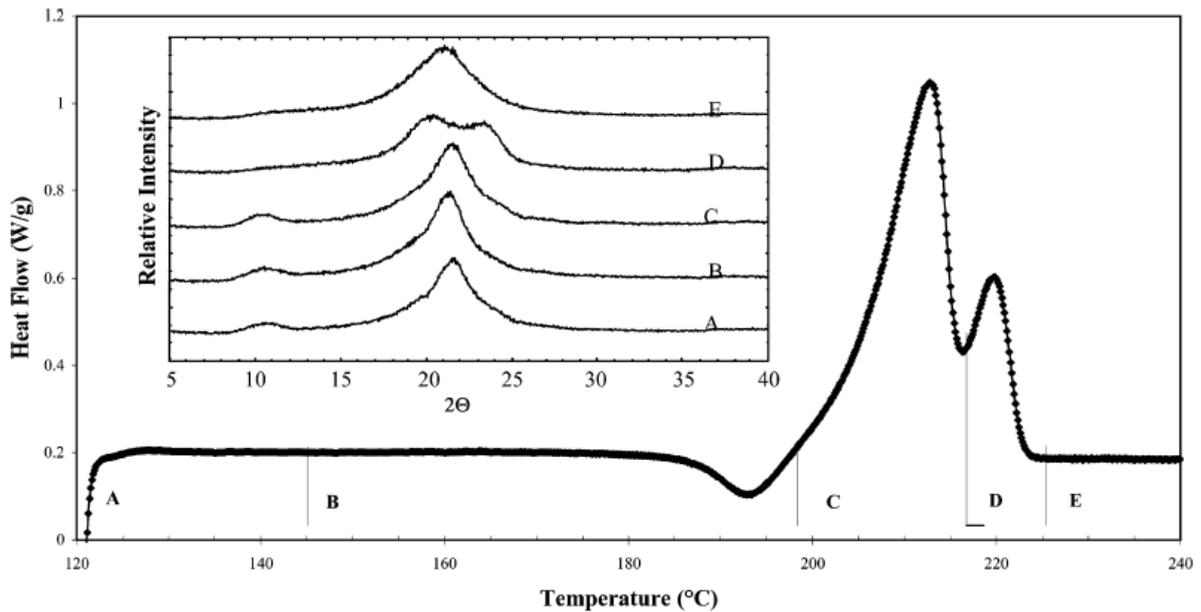


Figure 16. Chauffage d'un PA6 après cristallisation pendant 1h à 120°C. En encadré, diffraction RX à l'ambiante après chauffe jusqu'à différentes températures [62].

Comme sur la Figure 16, il est possible de rencontrer un exotherme vers 190°C juste avant la fusion des cristaux de PA6. Plusieurs auteurs se sont interrogés sur son origine et les avis divergent.

- Hypothèse de relaxation de contraintes internes

Etant donné que cet exotherme est fréquemment rencontré dans le cas d'échantillons ayant subi à la fois un refroidissement rapide et des contraintes mécaniques dues au cisaillement, plusieurs auteurs interprètent ce phénomène en introduisant la notion de relâchement de contraintes internes. Khanna [63] extrude un PA6 afin d'observer en DSC l'exotherme avant la fusion des cristaux. Des essais complémentaires lui permettent d'écarter certaines hypothèses. Par exemple, un recuit à 200°C supprime l'exotherme, mais ne modifie pas le rapport γ/α mesuré par RX. Cette transition ne correspond donc pas d'après lui à une transition de phases cristallines. Ces résultats sont confirmés par des mesures IR entre 175 et 215°C où les bandes ne sont pas modifiées. D'autre part, il observe également ce phénomène dans le cas du PA66 et du PA12, mais pas dans le cas d'autres polymères semi-cristallins prouvant ainsi que les liaisons hydrogènes jouent un rôle majeur. En général, les contraintes

internes sont relâchées lorsque les chaînes acquièrent suffisamment de mobilité, c'est-à-dire juste après le passage de la transition vitreuse. Dans le cas des polyamides, Khanna argumente que ces contraintes sont probablement gelées par les liaisons hydrogènes et qu'elles sont peut être mêmes confinées dans des zones interlamellaires. Dans ce cas, la mobilité nécessaire aux relâchements des contraintes n'est atteinte que pour des températures proches de la température de fusion.

Li et al. [64] présentent une approche expérimentale à partir d'un PA6 et d'un nanocomposite obtenu par voie fondue. Après avoir fondu ces échantillons à 280°C, ces auteurs utilisent différentes vitesses de refroidissement et observent les conditions dans lesquelles apparaît l'exotherme avant la fusion. Ils concluent qu'il faut à la fois des contraintes internes induites soit par la mise en œuvre, soit par un refroidissement rapide et la présence d'un taux de cristallinité suffisamment important. Une trempe à l'air induit en effet des contraintes internes lors du refroidissement, mais le taux de cristallinité est faible, comme l'indique la présence d'une cristallisation froide après la transition vitreuse lors de la chauffe. Un refroidissement lent à 20°C/min conduit à un taux de cristallinité important, mais de telles conditions de refroidissement n'induisent pas suffisamment de contraintes internes. Dans ces deux cas, l'exotherme vers 190°C n'est pas observable. Par contre, le nanocomposite trempé à l'air réunit les deux conditions de présence de contraintes internes et également de cristallinité importante, grâce à l'effet nucléant de l'argile, conduisant ainsi à l'apparition de l'exotherme de relaxation.

- Hypothèse de transformation de cristaux γ imparfaits en α

Penel-Pierron et al. [30] ont étudié des films cast de PA6 refroidis rapidement sur un rouleau thermostaté à 25 ou 100°C. Dans le cas du refroidissement le plus rapide, c'est-à-dire pour le rouleau à 25°C, le thermogramme DSC présente une cristallisation froide après T_g mais est dépourvu de l'exotherme vers 180°C. Ces observations sont en accord avec celles de Li puisque cet exotherme n'est présent que dans le cas d'un taux de cristallinité important. Pour le refroidissement sur le rouleau à 100°C, il n'y a pas d'exotherme associé à la cristallisation froide, mais dans ces conditions, il y a apparition de l'exotherme vers 180°C. Penel-Pierron propose une transformation de phase de cristaux γ défectueux en cristaux α plus stables. L'échantillon trempé sur le rouleau à 25°C est principalement sous forme β , ce qui

peut expliquer l’absence de l’exotherme à 190°C puisqu’il y a peu de cristaux γ susceptibles de se transformer en cristaux α .

Nous venons de voir plusieurs interprétations possibles concernant l’exotherme visible en DSC vers 190°C. Cependant, les observations de Medellin-Rodriguez (Figure 16) remettent en cause l’interprétation de Khanna et al. [63]. L’exotherme à 190°C est présent après une cristallisation isotherme d’une heure à 120°C. Dans ces conditions de cristallisation (environ 60°C au dessus de T_g), il est difficilement envisageable que l’échantillon possède des contraintes internes. La transition γ défectueux $\rightarrow \alpha$ est alors l’interprétation la plus probable, d’autant plus que Medellin-Rodriguez et al. n’observent plus l’exotherme sub- T_f lorsque l’échantillon est cristallisé sous forme α à 175°C.

1.3.2.6. Texturation du matériau en fonction du procédé de mise en oeuvre

- Echantillons moulés par injection

Kojima et al. [65] se sont intéressés à l’éventuelle orientation des cristaux et des plaquettes d’argile dans des éprouvettes injectées. Pour le PA6 pur, aucune orientation des cristaux n’est détectée quelle que soit la direction considérée ou l’emplacement dans l’éprouvette (cœur ou peau). Pour le nanocomposite à 2.2% en poids de montmorillonite, les clichés de la peau (0-0.05mm) et du cœur (0.5-2.5mm) pris dans la direction d’injection et dans le sens transversal présentent des anneaux de diffraction de la phase γ non uniformes ainsi que deux taches de diffusion aux petits angles très anisotropes issues de la diffusion par les plaquettes indiquant clairement que celles-ci sont orientées parallèlement à la surface de l’éprouvette. L’analyse attentive des clichés pris en cœur et en peau révèle que l’orientation des plaquettes en cœur est moins marquée qu’en peau. Concernant la texturation des cristaux γ , l’analyse des plans (020) indique que les chaînes sont parallèles aux plaquettes notamment en peau où ces dernières sont très orientées. Les auteurs soulignent que si la polymérisation in situ favorise l’ancrage des chaînes perpendiculairement à la surface des plaquettes, il est possible que les chaînes se couchent sur les plaquettes par suite du cisaillement intense lors de l’injection (cf. schéma Figure 13). Chandra et al. [66] étudient également l’orientation des phases cristallines dans des barreaux injectés de PA6 et de PA6/Montmorillonite à 5%.

Comme dans le cas de Kojima [65], une différence de structure cristalline en relation avec le profil de vitesse de refroidissement est mise en évidence entre la peau et le cœur de l’éprouvette de PA6. Cet échantillon cristallise majoritairement sous forme α en cœur et sous forme γ en peau. Les clichés de diffraction pris dans les trois directions révèlent qu’il n’y a pas d’orientation préférentielle des cristaux. A l’opposé, le nanocomposite cristallise majoritairement sous forme γ dans toute l’épaisseur de l’éprouvette. Contrairement au cas présenté par Kojima [65], les cristaux γ sont répartis de façon isotrope dans les directions d’injection et transversale à l’injection, mais présentent une orientation préférentielle sur le cliché de diffraction X pris au travers de la peau du barreau. Cette orientation disparaît au cœur de l’échantillon. Malheureusement, cette étude ne renseigne pas sur l’orientation des plaquettes d’argile. Enfin, Varlot et al. [67] étudient un nanocomposite intercalé par diffusion des rayons X aux petits angles. Les feuillets d’argile sont orientés dans l’axe de l’injection avec une majorité de plaquettes parallèles à la surface de l’éprouvette, mais il existe également une certaine quantité de feuillets perpendiculaires à la surface de l’échantillon.

- Films extrudés en filière plate

Kojima et al. [68] se sont également intéressés à la structure cristalline de films PA6 et PA6 nanocomposite. Les résultats sont assez proches de ceux obtenus en peau sur les éprouvettes injectées. Le film de PA6 ne présente aucune orientation préférentielle. Le PA6 nanocomposite voit ses plaquettes d’argile se répartir parallèlement à la surface du film. L’axe principal des chaînes est lui aussi parallèle à la surface du film. Kojima fait remarquer que l’orientation est d’autant plus marquée que le taux d’argile est important. Ceci renforce l’idée que la présence de plaquettes d’argile induit une orientation préférentielle des cristaux de PA6 à la fois par le biais du cisaillement induit lors de l’extrusion ou de l’injection et par l’optimisation de la conformation de la chaîne à l’interface argile/polymère (Figure 13).

1.3.2.7. Conclusions sur la cristallisation des nanocomposites PA6/argile

Il ressort que toutes les études ne conduisent pas aux mêmes résultats et conclusions. Concernant la cinétique de cristallisation, certains auteurs observent une accélération du processus par ajout d’argile attribuée au rôle nucléant de l’argile alors que d’autres auteurs

constatent une diminution de la vitesse dont l’origine serait une réduction de mobilité des chaînes de PA6 en présence de charges. Du côté des phases cristallines, on assiste au même type de contradiction car certains auteurs rapportent une cristallisation sous forme α alors que d’autres observent plutôt un effet γ -gène des plaquettes. Dans tous les cas, force est de constater que de nombreux paramètres varient d’une étude à l’autre dont les plus significatifs sont les suivants :

- Facteur de forme de l’argile (montmorillonite ou saponite),
- Masse molaire de la matrice,
- Passé thermomécanique des matériaux (élaboration, mise en forme, conditionnements, ...),
- Degré d’exfoliation de l’argile (rarement explicité).

Il apparaît donc indispensable de maîtriser un maximum de paramètres d’élaboration pour appréhender correctement les phénomènes de structuration des nanocomposites et comprendre leur incidence sur les propriétés. La tentative de clarification de ces éléments fera l’objet des développements du chapitre III.

1.3.3. Propriétés mécaniques du PA6 et des nanocomposites PA6/argile

Comme pour la cristallisation, de nombreux paramètres jouent un rôle important sur le gain de propriétés mécaniques résultant de l’incorporation d’argile en faible quantité. Il s’agit du taux d’argile, de la dispersion du renfort, de l’orientation de l’argile, de la texturation et de la forme allotropique de la phase cristalline, ... Les travaux pionniers de Toyota [3, 5] concernant des nanocomposites PA6/argile ont souligné l’intérêt de tels matériaux sur une large gamme de propriétés. Les données concernant les propriétés mécaniques sont regroupées dans le Tableau 3. L’amélioration de la rigidité n’a pas de conséquence sur les propriétés de résistance à l’impact. La création d’une zone de polymère contraint due aux fortes interactions matrice/renfort est supposée être à l’origine de l’augmentation de module et de la température de déflexion sous charge.

Propriétés	PA6	PA6/4.7wt%
Contrainte à rupture (MPa)	69 (27)	97 (32)
Module de traction (GPa)	1.1 (0.2)	1.9 (0.6)
Module de flexion (GPa)	2.0 (0.3)	4.3 (1.2)
Résilience Izod (J/m)	21	18
Résilience Charpy (kJ/m ²)	6.2	6.1
HDT (°C)	65	152

Tableau 3. Propriétés mécaniques à 23°C d'un Polyamide 6 (PA6) et d'un nanocomposite à 4.7 wt% d'argile modifiée. Les valeurs données entre parenthèses sont mesurées à 120°C. HDT = Température de déflexion sous charge (1.82 MPa) [3, 5].

Shen et al. [69] utilisent la nanoindentation pour déterminer les propriétés mécaniques d'éprouvettes injectées en relation avec la morphologie. Ils obtiennent en surface un gain de module de traction dans le sens perpendiculaire à la direction d'injection de 74 et 128% avec des ajouts de 2.5 % et 10% de Montmorillonite respectivement. L'augmentation du module avec le taux d'argile est moins spectaculaire à partir de 4-5 wt% de renfort car l'argile n'est plus parfaitement exfoliée et les systèmes restent à l'état intercalé. Parallèlement à la direction d'injection, les modules sont plus élevés en raison de l'orientation préférentielle de l'argile. En effet, des clichés MET confirment l'orientation des plaquettes d'argile parallèlement à la direction d'injection. Les auteurs observent en outre que la peau des échantillons contient peu d'argile en comparaison au cœur. Des mesures de module par nanoindentation en fonction de la distance à la surface de l'échantillon soulignent l'incidence de cette hétérogénéité structurale sur les propriétés. Masellini-Varlot et al. [70] s'intéressent également à l'effet de l'orientation des renforts sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes injectées. Le nanocomposite à 2.4%, comme nous l'avons déjà vu [67], est caractérisé par une structure exfoliée avec des feuillets d'argile orientés autour de la direction d'injection. Le gain de module en traction dans la direction d'injection est de 60%. Une loi de mélange à deux phases avec un couplage parallèle est suffisante pour interpréter cette variation de module. Ceci indique que les plaquettes d'argile se comportent comme si elles avaient une dimension infiniment longue dans la direction de sollicitation. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs proposent que les cristaux γ nucléés à partir de la surface des feuillets d'argile assurent le

transfert de charge d’une plaquette à une autre. Les échantillons sont également testés en compression ce qui permet de mesurer le module en fonction de l’orientation des renforts (Figure 17).

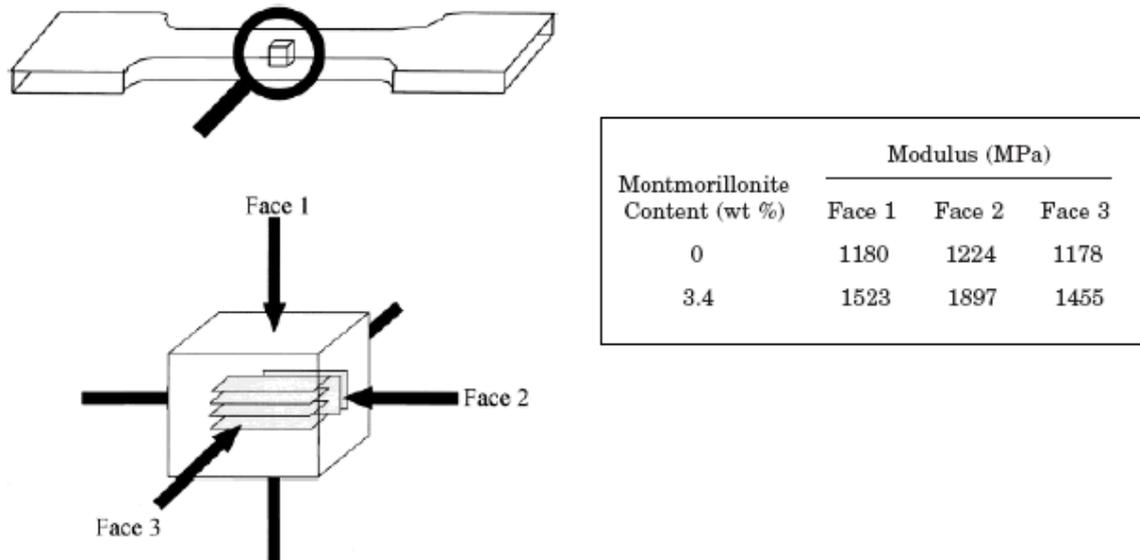


Figure 17. Module de compression en fonction de la direction de sollicitation d'un cube prélevé dans des éprouvettes injectées de PA6 et PA6/argile à 3.4% [70].

Le PA6 pur est isotrope et le module de compression reste constant quelle que soit la direction de sollicitation. A l’opposé, le nanocomposite possède un module de compression plus élevé selon la face 2 qui correspond à la direction d’alignement des feuillets d’argile.

Bureau et al. [56] mesurent une augmentation du module de seulement 15% entre le PA6 et son nanocomposite à 2%. Comme les échantillons ont été obtenus par moulage par compression, on peut soupçonner une faible orientation des plaquettes à l’intérieur de l’échantillon et sans doute leur réagglomération. Liu et al. [71] obtiennent également une augmentation modérée du module de 27% pour 2.5wt% d’argile. Cependant, le nanocomposite de cette étude est essentiellement intercalé et ne bénéficie pas pleinement de la taille nanométrique du renfort pour l’amélioration des propriétés, même si Masenelli-Varlot et al. [70] ne trouvent pas de différence significative de module entre des systèmes intercalés et exfoliés à même taux d’argile.

L’augmentation du module avec le taux d’argile est en général linéaire pour les taux d’argile inférieur à 10% puis cette augmentation devient de plus en plus faible au-delà [70, 72]. Pour les faibles taux d’argile, l’augmentation du module est supposée résulter de la formation d’un réseau tridimensionnel entre les particules d’argile et les lamelles cristallines [73]. Il existe alors une valeur critique à partir de laquelle le renforcement est seulement dû à l’introduction de particules rigide dans une matrice souple. Cette limite est supposée être liée au degré d’exfoliation et à l’orientation des renforts et des lamelles cristallines.

Du point de vue du comportement plastique, Gloaguen et al. [20] caractérisent des éprouvettes moulées par compression. A 23°C à l’état sec, le nanocomposite à 2% est beaucoup plus fragile que le PA6 pur, les déformations à rupture étant respectivement de 5-7% et 120%. Dans cette étude, la contrainte au seuil pour le nanocomposite est deux fois supérieure à celle du PA6, soit 80MPa contre 40 MPa. A 80°C, le nanocomposite devient plus ductile et possède un allongement à rupture du même ordre de grandeur que l’homopolymère. Par contre, les mécanismes de déformation ne sont pas les mêmes. Dans le cas du PA6, la déformation non élastique est due principalement à du cisaillement tandis que fibrillation et cavitations prennent une part importante pour le nanocomposite. On retrouve ce constat chez Bureau et al. [56] où le nanocomposite testé à 23°C et à l’état sec est très fragile comme en témoigne une déformation à rupture de seulement 4%.

Vlasveld et al. [74] étudient l’influence de l’humidité sur les propriétés mécaniques du PA6 et d’un nanocomposite à 2% d’argile pour 0 et 3% d’eau. A l’état sec, l’augmentation de module du nanocomposite est de 33%, tandis qu’à 3% d’eau, elle est de 54%. On peut ici constater quantitativement que l’effet renfort de l’argile est plus important dans une matrice assouplie, soulignant l’incidence des conditions de stockage sur les propriétés mécaniques. En ce qui concerne l’évolution des contraintes d’écoulement, les mêmes valeurs ont pu être mesurées pour le PA6 et son nanocomposite aussi bien à l’état sec (85 MPa) qu’avec 3% d’eau (60 MPa). Ces résultats sont donc très différents de ceux de Gloaguen qui observe un rapport 2 sur des échantillons séchés.

1.3.4. Perméabilité aux gaz

Le travail de Picard et al. [75] illustre les grandes tendances du comportement barrière du PA6 et de différents nanocomposites à base d’argile modifiée, en fonction du taux d’argile

et de la nature du gaz diffusant. La Figure 18 représente la perméabilité rapportée à la valeur obtenue pour la matrice pure en fonction du taux d’argile. Quel que soit le gaz considéré, la perméabilité chute avec l’augmentation de la teneur en renforts. Le fait que la perméabilité ne dépende pas de la nature du gaz suggère que le phénomène n’est pas gouverné par les interactions gaz-argile mais bien à l’augmentation de la tortuosité du chemin diffusant en présence de plaquettes à facteur de forme élevé.

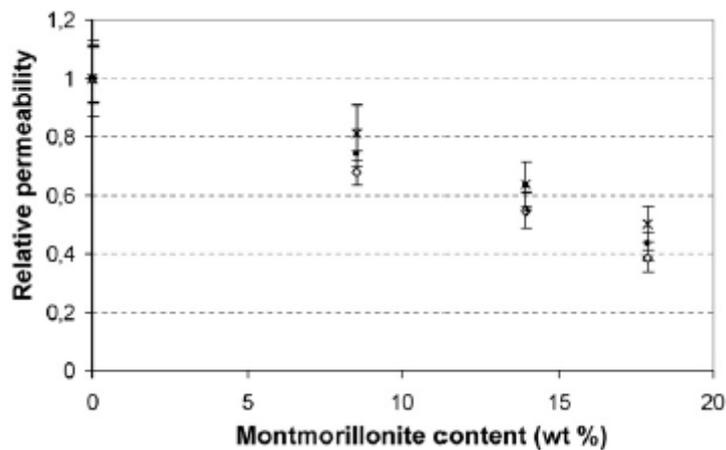


Figure 18. Perméabilité relative de nanocomposites PA6/argile modifiée en fonction de la teneur en charge. (◇) hélium, (■) hydrogène, (x) eau et (-) oxygène [75].

Les nanocomposites PA6/argile sont principalement caractérisés, dans la littérature, sous forme massive et ne sont que très rarement étudiés à l'état de film. La fabrication par extrusion gonflage et la caractérisation de films de PA6 et PA6/argile feront ainsi l'objet du chapitre IV. L'attention sera notamment portée sur les relations structure - propriétés de tels matériaux.

I.4. Poly(acide lactique)

I.4.1. Synthèse du PLA

Le poly(acide lactique) ou PLA est un polymère dont la synthèse a été initialement réalisée à partir de produits dérivés du pétrole dès les années 50. Son rapport élevé coût/propriétés en comparaison des thermoplastiques classiques ne permet son utilisation que pour des applications bien spécifiques. Sa biocompatibilité lui permet notamment de trouver des applications dans le domaine médical en tant que matériau biorésorbable. Depuis les années 1980, le PLA peut être élaboré à partir de la fermentation des amidons de maïs ou du blé.

Le monomère permettant la synthèse du PLA existe sous deux formes stéréoisomères, l’acide L-lactique et l’acide D-lactique (Figure 19). La voie pétrochimique conduit à un mélange 50-50 d’acide lactique L et D, alors que la voie utilisant les ressources naturelles aboutit à une forte proportion de L.

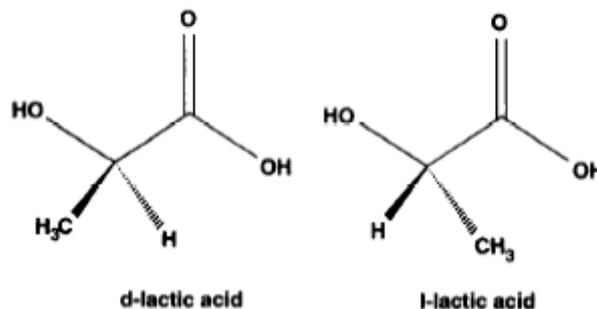
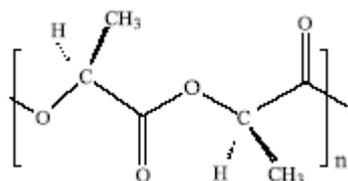


Figure 19. Représentation de l’acide lactique sous ces deux formes stéréoisomères L et D.

Deux procédés permettent la polymérisation du PLA. Le premier développé par Mitsui Toatsu [76] nécessite l’utilisation d’un solvant pour passer directement du monomère à un PLA de hautes masses molaires par polycondensation et extraction en continu de l’eau produite. L’autre méthode a été brevetée par la société Cargill [77]. Elle consiste à former des PLA de faibles masses molaires, puis de les dépolymériser pour obtenir des dimères cycliques nommés lactide. Ces lactides sont ensuite maintenus à l’état liquide et purifiés par distillation.

Enfin, la polymérisation se déroule par ouverture du cycle des lactides tout en contrôlant la masse molaire du produit final.

La formule chimique du PLA est la suivante :



1.4.2. Stéréochimie

La proportion des monomères (L ou D) conditionne les propriétés du PLA. Un PLA possédant 100% d’acide L-lactique pourra atteindre un taux de cristallinité très élevé (~70%) avec un point de fusion voisin de 180°C. L’incorporation d’acide D-lactique diminue très rapidement le taux de cristallinité et la température de fusion des cristaux. Cependant, le fait d’abaisser le point de fusion d’un polymère peut être bénéfique en permettant une mise en œuvre à plus basse température. Cette aptitude minimise en effet les risques de dégradation du PLA par hydrolyse ou oxydation.

1.4.3. Phases cristallines du PLA

Comme dans le cas du PA6, le PLA possède trois formes cristallines connues à ce jour et désignées α , β et γ . Cependant la structure cristalline de ces phases n’est pas encore très bien élucidée.

1.4.3.1. Phase α

La phase α est la forme cristalline la plus commune. Elle est décrite comme une maille pseudo-orthorhombique [78] ayant pour paramètres mesurés à partir d’une fibre, $a = 10.7 \text{ \AA}$, $b = 6.45 \text{ \AA}$ et $c = 27.8 \text{ \AA}$. Kalb et al. [79] mesurent des paramètres un peu plus faibles sur un monocristal, $a = 10.34 \text{ \AA}$ et $b = 5.97 \text{ \AA}$. Cette phase cristalline est caractérisée par une raie de diffraction intense à 16.6° ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) correspondant aux plans cristallographiques (200) et/ou (110). Elle possède une structure en hélice.

1.4.3.2. Phase β

Cette phase a été observée en premier en 1982 par Eling et al. [80] au cours d’une étude de fibres de PLA possédant une forte orientation et un taux de cristallinité élevé. Cette phase donne des réflexions plus diffuses et correspond à une structure d’hélice étirée ($c = 8.8 \text{ \AA}$) par rapport à la phase α . Ces auteurs mentionnent une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au cours de l’étirage.

1.4.3.3. Phase γ

Cette phase a été découverte plus récemment par Cartier [81] par cristallisation épitaxiale sur un substrat d’hexaméthylbenzène. La maille est de type orthorhombique, contient deux hélices anti-parallèles et a pour paramètres $a = 9.95 \text{ \AA}$, $b = 6.25 \text{ \AA}$ et $c = 8.8 \text{ \AA}$.

1.5. Nanocomposites PLA/argile

1.5.1. Techniques d’élaboration des nanocomposites

1.5.1.1. Procédé par voie fondue

Le procédé le plus simple consiste à introduire directement l’argile et le polymère en début d’extrudeuse [82-85]. Sinha Ray et al. [85] mélangent ainsi le PLA et un mica modifié à 210°C et 100rpm dans une extrudeuse bi-vis. Cette technique permet d’obtenir des nanocomposites partiellement exfoliés et intercalés ($d_{001} = 3.09\text{nm}$ alors que la période initiale était de 0.96nm). En effet, les clichés MET présentent des zones où les feuillets d’argile sont quasi-individuels mais également des tactoïdes ayant pour épaisseur 100-200nm. Les auteurs attribuent ce phénomène à une hétérogénéité de dimensions latérales des feuillets de Mica, les plus larges créant une structure intercalée. Thellen et al. [82] emploient également une extrudeuse bi-vis co-rotative à 225°C pour l’élaboration de nanocomposites à base de Cloisite 25A. Dans ce cas, les systèmes sont également intercalés ($d_{001} = 3.2 \text{ nm}$), mais avec une meilleure dispersion à en juger par la taille des particules de 20-100 nm pour des taux de renforts équivalents.

Nam et al. [83] utilisent un mélangeur contrarotatif à 190°C pour incorporer 5% de montmorillonite non modifiée ou de montmorillonite modifiée dans du PLA. L’argile non modifiée n’est absolument pas dispersée comme l’atteste la diffraction des rayons X. Ceci indique qu’il n’y a pas d’affinité entre le PLA et l’argile. L’emploi d’une argile modifiée organophile permet d’obtenir un nanocomposite intercalé ($d_{001} = 3.33\text{nm}$) avec une épaisseur des tactoïdes de l’ordre de 50-100nm.

Oksman et al. [86] ont développé un procédé original pour disperser de la cellulose dans du PLA. Cette technique consiste à injecter en cours d’extrusion une dispersion de cellulose dans une solution de Dymethylacetamide (DMAc) et de LiCl. Bien entendu, une zone de dégazage est nécessaire avant la fin de l’extrudeuse pour retirer l’agent de gonflement qui s’est vaporisé à cette température. Ce procédé de mise en œuvre s’avère efficace vis à vis de la dispersion du renfort, mais malheureusement la matrice de PLA se dégrade en présence de DMAc à hautes températures, induisant de moins bonnes propriétés mécaniques.

1.5.1.2. Procédé en solution

Il est possible d’obtenir des nanocomposites à partir de différents types d’argile par le procédé en solution [13, 87-90]. Chang et al. [87, 90] décrivent leur préparation pour obtenir des nanocomposites à base de PLA avec une Montmorillonite ($\text{Na}^+\text{-MMT}$) et un Mica synthétique modifiés par une hexadécylamine (C16). Pour cela, ils utilisent une solution de DMAc pour mélanger l’argile et le PLA. Cette dispersion est alors déposée sur une plaque de verre et le solvant est évaporé à 70°C sous vide pendant une journée. Ce procédé permet d’obtenir des films de plusieurs μm d’épaisseur. Concernant la dispersion de l’argile par ce procédé, Chang mesure par diffraction des rayons X une distance d_{001} de la $\text{Na}^+\text{-MMT}$ de 1,2nm. Par échange d’ions avec la C16, cette période augmente jusqu’à 2.6nm et il n’y a plus de pic correspondant à l’argile de départ prouvant que la modification a été complète. Enfin, les nanocomposites préparés avec cette argile modifiée sont intercalés avec une période de 2.75nm. L’auteur explique que cette augmentation de la période est le résultat de la pénétration des chaînes de PLA à l’intérieur des galeries, mais le passage de 2.6 à 2.75nm après l’incorporation du PLA ne peut justifier directement cette interprétation. Soit le polymère a effectivement pénétré l’espace inter-feuillets et alors c’est le surfactant qui est parti, soit le polymère ne s’est pas inséré entre les feuillets et la valeur de la période est le

résultat de l’intercalation par le surfactant. La même étude est réalisée avec un Mica dont la période initiale de 0.96nm augmente jusqu’à 3.7nm après modification. Par contre la persistance du pic initial montre qu’une partie du Mica est encore présente sous la forme non modifiée. Les nanocomposites sont également partiellement intercalés et contiennent des particules de Mica agglomérées. On retrouve ainsi les résultats de Maiti concernant la facilité d’intercalation des feuillets de Mica après modification, mais la difficulté à obtenir une structure exfoliée de ce renfort dans une matrice de PLA [84].

Ogata et al. [13] utilisent un autre sel d’ammonium pour modifier l’argile. Il s’agit du chlorure de distearyldiméthylammonium qui a l’avantage de donner une Montmorillonite modifiée avec une bonne dispersion dans le chloroforme qui est un solvant connu du PLA et qui est souvent employé pour l’élaboration de PLA nanocomposites [84, 89]. L’échange ionique avec ce surfactant est incomplet comme en témoigne la persistance de la raie de diffraction de la MMT non modifiée. Cependant, cet échange est suffisant pour que cette argile se disperse convenablement dans le chloroforme. Des films de 100µm d’épaisseur sont élaborés par évaporation du solvant. Les nanocomposites sont intercalés avec la présence de tactoïdes comprenant 4 feuillets d’argile en moyenne.

Wu et al. [88] dispersent une Montmorillonite modifiée par un bromure de triméthylammonium et par du chitosane pour améliorer la compatibilité avec le PLA. L’argile modifiée et le PLA sont alors mélangés dans une solution de chlorure de méthylène avant d’être précipités par un excès d’eau désionisée. Ce procédé permet d’obtenir une bonne dispersion sous forme de feuillets individuels.

1.5.1.3. Conclusions concernant la dispersion de l’argile

D’après les travaux concernant les différentes techniques d’élaboration de PLA nanocomposites que nous venons d’analyser, il semble difficile de disperser parfaitement un renfort lamellaire dans la matrice de PLA, et en général les produits obtenus sont intercalés. Maiti et al. [84] utilisent différents types de renforts lamellaires regroupés dans le Tableau 4 et plusieurs surfactants avec des longueurs de chaînes différentes. Le terme Smectite est le nom commercial de l’argile employée dans cette étude, même si les propriétés de cette argile s’apparentent plus à une saponite.

	Smectite	Montmorillonite	Mica synthétique
dimension latérale (nm)	50-60	100-130	200-300
CEC (mequiv/100g)	87	113	120

Tableau 4. Propriétés des renforts lamellaires étudiés par Maiti et al. [84].

Quel que soit le surfactant utilisé, les smectites modifiées ont la plus faible période d_{001} après échange cationique et les micas la plus grande. D’après le Tableau 4, les micas possèdent la plus grande dimension latérale et la CEC la plus importante. Il est donc supposé qu’il y a, après échange cationique, plus de surfactants dans l’espace inter-feuillets, d’où une augmentation de la période d_{001} (Figure 20). Par contre, après élaboration par extrusion de nanocomposites à base de PLA et de renforts modifiés, la dispersion de la smectite est meilleure que celles des deux autres types de renforts. L’auteur indique que les chaînes de PLA ne pénètrent pas jusqu’au cœur de l’espace inter-feuillets dans le cas des micas en raison de la grande dimension latérale. La cohésion entre les plaquettes n’est pas rompue et le nanocomposite ainsi élaboré est intercalé.

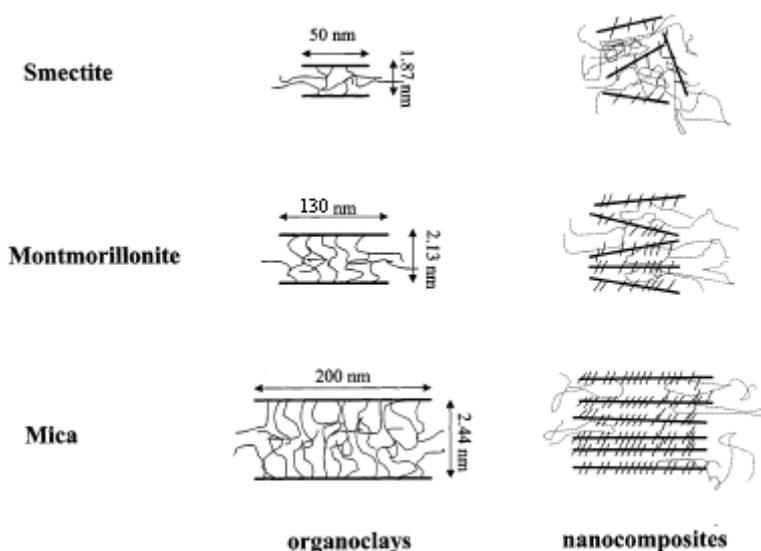


Figure 20. Représentation schématique proposée par Maiti pour comprendre l’influence du type d’argile sur la modification et la dispersion [84].

1.5.2. Dégradation thermique du PLA

Le PLA est un polymère sensible à la température et à la présence d’eau. Tous les auteurs qui prennent soin de mesurer les masses molaires avant et après extrusion voient le PLA se dégrader de façon plus ou moins importante [83-85, 91-93]. Schmack et al. [92] mesurent l’évolution de la viscosité complexe du fondu en fonction de la fréquence de cisaillement. Il apparaît que la viscosité mesurée sur les granulés de PLA non séchés (0.255% d’eau) est plus faible que celle des granulés séchés sur toute la gamme de sollicitation. Cette diminution de viscosité souligne la dégradation thermique en présence d’eau absorbée. Schmack évalue la dégradation au cours du procédé de filage dans le cas des granulés séchés (0.005% d’eau). Même avec cette faible teneur en eau, la masse moléculaire diminue de 207 à 180 kg/mol. Il semble que ce soit la combinaison du cisaillement et de la température qui provoque la dégradation du PLA. La masse molaire moyenne en poids (M_w) de différents échantillons obtenus par extrusion [85] est fournie dans le Tableau 5. Il apparaît que la dégradation est d’autant plus importante que le taux de renforts est élevé. L’ajout de mica en plus grande quantité a tendance à générer un cisaillement plus intense du PLA entraînant une dégradation plus forte.

PLA-0	PLA-4	PLA-7	PLA-10
177	150	140	130

Tableau 5. Evolution de la masse molaire en poids M_w (kg/mol) en fonction du taux de mica modifié. Echantillons de PLA-x, avec x le pourcentage massique d’argile modifiée [85].

Sivalingam et al. [91] utilisent la représentation de Friedman pour mettre en évidence les mécanismes de dégradation thermique de différents polyesters. Ainsi, ils détectent deux mécanismes pour tous les polyesters étudiés. Le premier, à basses températures, correspond à la scission aléatoire des chaînes. Cette dégradation est caractérisée par une diminution de la masse molaire, mais pas de la masse de l’échantillon. Le second, à plus hautes températures, est associé à la scission spécifique de bouts de chaînes. Dans ce cas, la masse molaire reste constante alors que la masse de l’échantillon diminue. La transition entre les deux mécanismes intervient aux alentours de 200°C dans le cas du PLA.

Henry et al. [94] étudient l’hydrolyse de films de PLA stockés à 25°C et 78% HR. Alors que la masse initiale M_w est de 56 000 g/mol, celle-ci diminue et atteint seulement 20 000 g/mol après 16 semaines dans ces conditions. La scission des chaînes moléculaires est ainsi observée dès les premiers jours indiquant que l’eau pénètre et a un effet immédiat sur les fonctions esters du matériau. D’autre part, la vitesse de scission des chaînes diminue avec le temps.

L’analyse Thermogravimétrique (ATG) du PLA et de ses nanocomposites a donné lieu à des résultats contradictoires. Une augmentation de l’ordre de 10-15°C de la température de décomposition a été observée pour différents systèmes [82, 88, 93]. Une bonne interaction entre l’argile et les chaînes de PLA et l’augmentation du chemin de diffusion pour les produits de combustion sont supposés expliquer l’amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites. Cependant, Chang et al. [87] mettent en évidence une diminution de 34°C de la température de début de décomposition du nanocomposite à 4% de C16-MMT par rapport au PLA pur. Le même nanocomposite à base de C16-Mica est plus stable avec seulement une diminution de 9°C par rapport au PLA. Toutefois, comme nous le verrons plus tard, Il est légitime dans cette étude de suspecter une dégradation de la matrice induite au cours de l’élaboration.

1.5.3. Cristallisation du PLA et des nanocomposites PLA/argile

Comme pour le Polyamide 6, la cinétique de cristallisation du PLA en présence de charges s’avère très sensible au procédé de mise en œuvre. De plus, cette cinétique dépend fortement du taux de D-isomère : plus celui-ci est important et plus la cinétique de cristallisation est lente. Kolstad [95] indique par exemple que le temps de demi-cristallisation augmente de 40% pour chaque pourcent supplémentaire de D-isomère. Il est donc fréquent de rencontrer des matériaux amorphes après refroidissement qui peuvent cristalliser au cours de la chauffe. Ce phénomène de cristallisation froide, dont l’origine est différente de celle du PA6, se caractérise par la présence en DSC d’un exotherme situé entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, mais avec un $\Delta T = T - T_g$ bien supérieur au cas du PA6.

1.5.3.1. Effet nucléant

Certains auteurs indiquent un effet nucléant des argiles [13, 85]. Ogata et al. [13] révèlent par DSC qu’un film de PLLA obtenu par évaporation de solvant à partir d’une solution présente un exotherme de cristallisation froide que n’ont pas les nanocomposites préparés de la même manière. Ces derniers sont en fait déjà cristallisés par suite de l’effet nucléant des charges. La trempe d’échantillons fondus permet d’obtenir des matériaux amorphes. Les nanocomposites cristallisent lors de la chauffe à des températures plus basses que le PLA pur confirmant l’effet nucléant des charges. Sinha Ray et al. [85] observent aussi que l’exotherme de cristallisation froide est plus étroit et localisé à plus basse température dans le cas des nanocomposites par comparaison au PLA pur. Sinha Ray conclut à un effet nucléant induit par la forte interaction polymère argile. Cependant, la dégradation des nanocomposites établie par chromatographie, et le fait que le PLA ne soit pas passé en extrudeuse contrairement au PLA nanocomposite, peuvent remettre en cause l’interprétation de ces auteurs. D’ailleurs, Thellen et al. [82] mettent en évidence le rôle important de l’élaboration en faisant varier la vitesse de rotation des vis pour réaliser l’extrusion de films de PLA. La température de cristallisation froide varie alors de 121 à 107°C pour des vitesses variant de 80 à 130rpm. Ces résultats montrent que l’augmentation du cisaillement en extrudeuse peut provoquer une dégradation plus importante du PLA (non vérifiée dans cet article) Comme dans le cas du PA6, on peut aussi envisager un effet nucléant induit par une organisation locale.

D’autres auteurs ne constatent pas d’effet nucléant de l’argile [83, 89]. Nam et al. [83] mesurent la température de cristallisation au cours du refroidissement à 10°C/min de différents matériaux et la taille des sphérolites après cette cristallisation. Le PLLA pur possède une température de cristallisation plus élevée que celle des nanocomposites et la taille des sphérolites ne dépend pas de la présence ou non d’argile, les plaquettes étant distribuées avec une concentration relativement constante dans la direction radiale des sphérolites [96] conduisant seulement à la formation de lamelles moins ordonnées par comparaison au PLLA pur [97]. Ces résultats indiquent qu’il n’y a pas d’effet nucléant du renfort. Ce phénomène proviendrait d’un effet bouclier du surfactant employé. En effet, Tanaka et al. [98] utilisent la modélisation moléculaire pour calculer les énergies d’interaction entre le polyamide 6,6 et les

plaquettes de Montmorillonite et mettent en évidence une diminution de cette énergie lorsque le volume de surfactant augmente. De leur côté, Krikorian et al. [89] étudient la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance sphérolitique dans le cas du PLLA et de nanocomposites à base de Cloisite 15A et 30B. La Cloisite 30B possède une bonne miscibilité avec le PLLA permettant la formation d’un système exfolié contrairement à la Cloisite 15A générant ainsi un système intercalé. La détermination du temps d’induction ou de demi-cristallisation indique que la vitesse de nucléation est d’autant plus faible que l’interaction surfactant / polymère est forte. Par contre, une fois que la cristallisation a commencé, le nanocomposite exfolié possède la vitesse de croissance sphérolitique la plus importante. De plus, le fait que la vitesse de croissance ne soit pas fonction de la taille des sphérolites indique que l’argile n’est pas exclue des sphérolites, mais bien intégrée comme l’ont montré Ninomiya et al. [96].

Maiti [84] s’intéresse à l’effet du surfactant sur la cristallisation du PLA. Pour cela, un mélange de PLA avec différents surfactants en proportion 60:40 est réalisé en utilisant le chloroforme comme solvant. A partir d’une certaine longueur de chaîne (C_{12}), le surfactant agit comme plastifiant comme en témoignent la diminution de la température de transition vitreuse et de la température de cristallisation froide.

Enfin, concernant le taux de cristallinité des PLA nanocomposites, tous les auteurs sont d’accord sur le fait que l’incorporation de charges conduit à une diminution de la quantité de cristaux [83, 88, 89].

1.5.3.2. Phénomène de fusion recristallisation

Les polymères possédant une cinétique de cristallisation lente peuvent présenter un double pic de fusion. C’est le cas par exemple du PET [99] ou encore du PBS et du PES [100], mais également du PLA [101-103]. Ce phénomène peut être attribué :

- à la fusion de deux formes cristallines différentes, comme c’est le cas pour le PA6 avec la fusion des formes γ à 210 et α à 220°C,
- à la fusion d’une même forme cristalline présentant deux populations de cristaux ayant des perfectionnements ou des tailles différentes (cas du PBT [104]),
- à un mécanisme de fusion-recristallisation [105]. Dans ce cas, la fusion des cristaux imparfaits est immédiatement suivie d’une recristallisation sous forme de cristaux plus

parfaits. Les deux endothermes correspondent alors respectivement à la fusion des cristaux imparfaits et à celle des nouveaux cristaux. Ce phénomène est d’autant plus probable que la fusion intervient loin de la température de fusion d’équilibre (T_f^0). Dans le cas du PLA, la fusion des cristaux a lieu aux alentours de 150°C alors que la température d’équilibre a été évaluée aux alentours de 200°C (196°C [106], 207°C [107] et 215°C [79]).

Yasuniwa et al. [103] ont fait varier les vitesses de refroidissement et de chauffe en DSC et mesurent l’évolution des deux pics de fusion. Le premier pic augmente avec la vitesse de chauffe. Pour des vitesses de chauffe trop rapide, la recristallisation ne peut avoir lieu et seulement la fusion des cristaux imparfaits peut être observée. Par contre, lorsque la vitesse de refroidissement est trop importante, les échantillons après refroidissement sont amorphes. Au cours de la chauffe, il y a apparition d’une cristallisation froide et d’un seul pic de fusion quelle que soit la vitesse de chauffe. L’auteur explique que la fusion et la recristallisation doivent dans ce cas se superposer et ne donner lieu qu’à la fusion des nouveaux cristaux.

La DSC modulée a été mise à profit pour séparer les signaux réversibles (fusion) des signaux non réversibles (cristallisation). Solarski et al. [101] et Kulinski et al. [102] ont ainsi étudié des fibres de PLA. Les deux études rapportent l’apparition d’un pic de cristallisation sur le signal non réversible au début de la fusion correspondant au premier pic, mettant ainsi clairement en évidence le phénomène de fusion recristallisation. Kulinski et al. [102] observent lors de la chauffe à 10°C/min que le PLA ne possède qu’un seul pic de fusion alors que les échantillons de PLA plastifiés par quelques pourcent de PEG présentent un double pic de fusion. Ces auteurs expliquent que le PLA plastifié présente une cristallisation froide dont l’écart à T_f est plus important que dans le cas du PLA pur. Les cristaux ainsi formés sont donc plus défectueux et le mécanisme de fusion-recristallisation peut alors être observé.

Une autre étude concernant la perfection des cristaux est réalisée par Pluta [108]. Pour obtenir des cristaux plus ou moins parfaits, cet auteur effectue des cristallisations isothermes à différentes températures. Il ressort de cette étude que pour des températures de cristallisation comprises entre 80 et 110°C, l’endotherme de fusion est double alors que pour des températures supérieures à 110°C, ce dernier est simple. Bien que ces observations s’apparentent à un mécanisme de fusion recristallisation pour les basses températures où la mobilité des chaînes est faible, l’auteur fait état de deux populations cristallines ayant des perfectionnements différents sans essais complémentaires pour justifier son interprétation.

1.5.4. Propriétés Mécaniques du PLA et de nanocomposites PLA/argile

- Module d’élasticité

En général, l’ajout d’argile conduit à une augmentation du module d’élasticité dont le niveau dépend du facteur de forme de l’argile, du degré de dispersion et de l’interaction argile - matrice. Wu et al. [88] observent une augmentation du module E' de 58% et 100% avec ajout respectif de 3 et 6% de Montmorillonite modifiée. Avec 4% de Mica modifiée [85], G' mesuré en torsion augmente de 1.6 à 2GPa (+23%). Maiti et al. [84] indiquent la même augmentation de module G' pour un nanocomposite à 4% de Montmorillonite modifiée, mais une augmentation beaucoup plus importante est atteinte dans le cas du PLA à 4% de Smectite modifiée (65%). Cette différence d’augmentation de module semble être liée à la meilleure dispersion de la Smectite. En ajoutant 5% de MMT modifiée, Ogata et al. [13] mesurent à l’ambiante une augmentation de module de 27%. On peut également citer Chang et al. [87], mais le niveau de module de l’ordre de 200MPa paraît très faible pour un PLA. Comme déjà indiqué au paragraphe I.5.2, ces auteurs sont également les seuls à trouver une diminution très importante de la température de dégradation mesurée par ATG et des allongements à rupture de 1000% à température ambiante. Tous ces résultats doivent donc être considérés avec méfiance notamment en raison d’éventuels effets néfastes du procédé d’élaboration employé sur les masses molaires du PLA.

- Allongement à rupture

A température ambiante, le PLA possède un comportement fragile et certains auteurs utilisent un plastifiant pour obtenir plus de ductilité [82, 93, 102, 109]. Thellen et al. [82] étudient le comportement mécanique à une vitesse de déformation assez rapide de $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. A cette vitesse, même avec un plastifiant, le PLA conserve un comportement fragile et les allongements à rupture du PLA et de ses nanocomposites ne dépassent guère 4 à 7%. Il faut cependant mentionner que le plastifiant entre en compétition avec le PLA pour pénétrer entre les plaquettes d’argile et que si tel est le cas, la matrice de PLA n’est pas réellement plastifiée [93]. Ogata et al. [13] comparent les taux de déformation à rupture en fonction de la température de l’essai entre le PLA pur et un nanocomposite à 5%. Entre 60 et 130°C, le PLA pur possède la plus grande déformation à rupture.

- Température de déflexion sous charge (HDT)

Sinha Ray et al. [85] mesurent l’évolution de la HDT à 0.98MPa en fonction du taux de mica des échantillons. Il ressort que l’introduction de 4% de renforts permet d’augmenter de 76°C à 93°C la HDT du PLA. Le gain ici est beaucoup plus faible que dans le cas du PA6. Une dispersion de l’argile moins bonne et des interactions polymère-argile plus faibles peuvent expliquer ce résultat.

1.5.5. Perméabilité aux gaz

L’incorporation d’argile permet d’améliorer les propriétés d’impermeabilité aux gaz via la tortuosité. Cependant, deux paramètres jouent un rôle important sur ces propriétés : la dimension et le degré de dispersion du renfort.

L’ajout de 4% de MMT modifiée ou de 4% de Smectite modifiée avec le même surfactant conduit à la même réduction de la perméabilité à l’oxygène d’une matrice PLA (Passage de 200 à 120 mL.mm.m⁻².j⁻¹.MPa⁻¹) [84]. Si la Montmorillonite possède une plus grande dimension latérale, la dispersion de la Smectite est meilleure. On assiste à une compensation des deux effets.

L’intérêt suscité par les nanocomposites PLA/argile est plus récent que celui des systèmes à base de PA6, mais l’engouement pour les polymères issus des ressources renouvelables garantit aujourd’hui une croissance importante du nombre d’études consacrées à ces matériaux. Les publications actuelles soulèvent deux problèmes majeurs : 1) la dégradation du Poly(acide lactique) lors de sa mise en œuvre, 2) la difficulté de disperser l’argile au sein de la matrice même après modification du renfort.

Au cours du chapitre V, nous relevons le défi de disperser une argile **non modifiée** dans une matrice de PLA en utilisant le **procédé d’injection d’eau sous hautes pressions**. Une fois les conditions d’extrusion optimales vis-à-vis de la dispersion du renfort et de la limitation de la dégradation fixées, le chapitre VI sera consacré à l’étude des relations structure-propriétés de films.

I.6. Conclusions et déroulement de ce travail

La bibliographie concernant les polymères nanocomposites est très abondante. De nombreux paramètres évoqués dans ce chapitre (technique d’élaboration, type de renfort, choix du surfactant, ...) jouent un rôle très important sur la dispersion de l’argile et ainsi sur les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux.

Dans ce contexte, le présent programme de recherche se focalisera sur les points suivants :

- **Chapitre III** : A partir d’un nanocomposite commercial PA6/argile et de la matrice pure, l’accent sera mis sur les relations histoire thermomécanique - cristallisation de tels matériaux en s’intéressant notamment à la nucléation et à la nature des phases cristallines en fonction du taux de charges.
- **Chapitre IV** : Principalement abordées dans la littérature sur des échantillons massifs, les relations structure - propriétés de nanocomposites PA6/argile seront ici étudiées sur des films obtenus par extrusion gonflage de gaines.
- **Chapitre V** : La deuxième partie de ces travaux portera sur l’élaboration par un procédé original d’un nanocomposite à base d’une matrice biodégradable (PLA) et d’une argile non modifiée. Une attention particulière sera portée aux problèmes liés à la dégradation et à la difficulté de disperser une argile non modifiée.
- **Chapitre VI** : Une fois les conditions optimales de mise en œuvre fixées, l’étude des relations structure – propriétés de films nanocomposites PLA/argile non modifiée sera abordée comme dans le cas des PA6 nanocomposites.

Chapitre II

**Matériaux et techniques
experimentales**

II. Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Matériaux de l'étude

Le Polyamide 6 (PA6) et ses nanocomposites ont été fournis par la société UBE Ltd sous forme de granulés. Les produits sont référencés sous les codes 1022B pour le PA6 et 1022C2 et 1022C3 pour les nanocomposites à 2 et 3% en masse respectivement. Ces derniers sont fabriqués sous licence, à partir du brevet Toyota avec de la Montmorillonite modifiée, par polymérisation in situ. La société UBE indique à titre indicatif que la masse molaire moyenne en poids est de 22 000 g.mol⁻¹ pour tous ses matériaux. Krishnamoorti et al.[110] donnent les valeurs que la société UBE leur a fourni dans le cadre de leur étude, à savoir 2,17.10⁴, 2,22.10⁴ et 1,97.10⁴ g/mol pour le PA6 et les nanocomposites à 2 et 4.5% respectivement.

Le Poly(acide lactique) (PLA) utilisé dans cette étude a été fourni par la société NatureWorks. Ce produit est référencé sous la dénomination commerciale 4042D. Les données fournisseurs indiquent que ce PLA possède 4.3% de D-isomère, une masse molaire moyenne en nombre de 116 000g/mol et un indice de polydispersité de 1,6. Comme nous le verrons plus tard, le pourcentage relativement élevé de PLA sous forme D conduit à des cinétiques de cristallisation très faibles.

L'argile utilisée est la référence Cloisite Na⁺ de la société Southern Clay Products. Cette argile est non modifiée, c'est-à-dire qu'elle n'a pas subi d'échange cationique, mais a été lavée et purifiée pour retirer les traces de silice.

II.2. Techniques de mise en œuvre

II.2.1. Micro-extrudeuse et filière plate

Une micro-extrudeuse DSM 15 a été utilisée pour réaliser des mélanges de faibles quantités (~10g). Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés (Figure 21) et de deux 2 vis co-rotatives à noyau conique. Une vanne située dans la zone

inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal vers la partie supérieure des vis. Une filière plate peut être adaptée à cet appareil pour l'élaboration de films de 2 cm de large. Deux rouleaux dont la vitesse et le couple sont réglables et un système de refroidissement par air permettent alors d'ajuster l'épaisseur du film.



Figure 21. Photos de la micro-extrudeuse DSM 15.

II.2.2. Extrusion gonflage

Une ligne de co-extrusion tri-couche (procédé de gonflage de gaines) a été utilisée pour l'élaboration des films de Polyamide 6. Cette ligne est constituée de trois extrudeuses. La couche centrale est ainsi constituée du PA6 ou de son nanocomposite et les couches externes de Poly(éthylène). Le rôle des couches externes est de stabiliser la bulle le temps que le film ait les caractéristiques souhaitées. La Figure 22 fournit une représentation schématique des différents éléments constituant la ligne principale. Une extrudeuse Reifenhäuser 35 monovis avec un rapport L/D de 31 transporte le polymère fondu jusqu'à la filière possédant un diamètre de 120mm et un entrefer de 0.8mm. Un certain volume d'air est injecté à l'intérieur de la bulle pour régler son diamètre. L'anneau de refroidissement ventile de l'air à 15°C et permet de stabiliser la bulle et de maîtriser la hauteur de cristallisation. Un jeu de rouleaux guide le film à plat et la vitesse du dernier rouleau permet de fixer la vitesse de tirage.

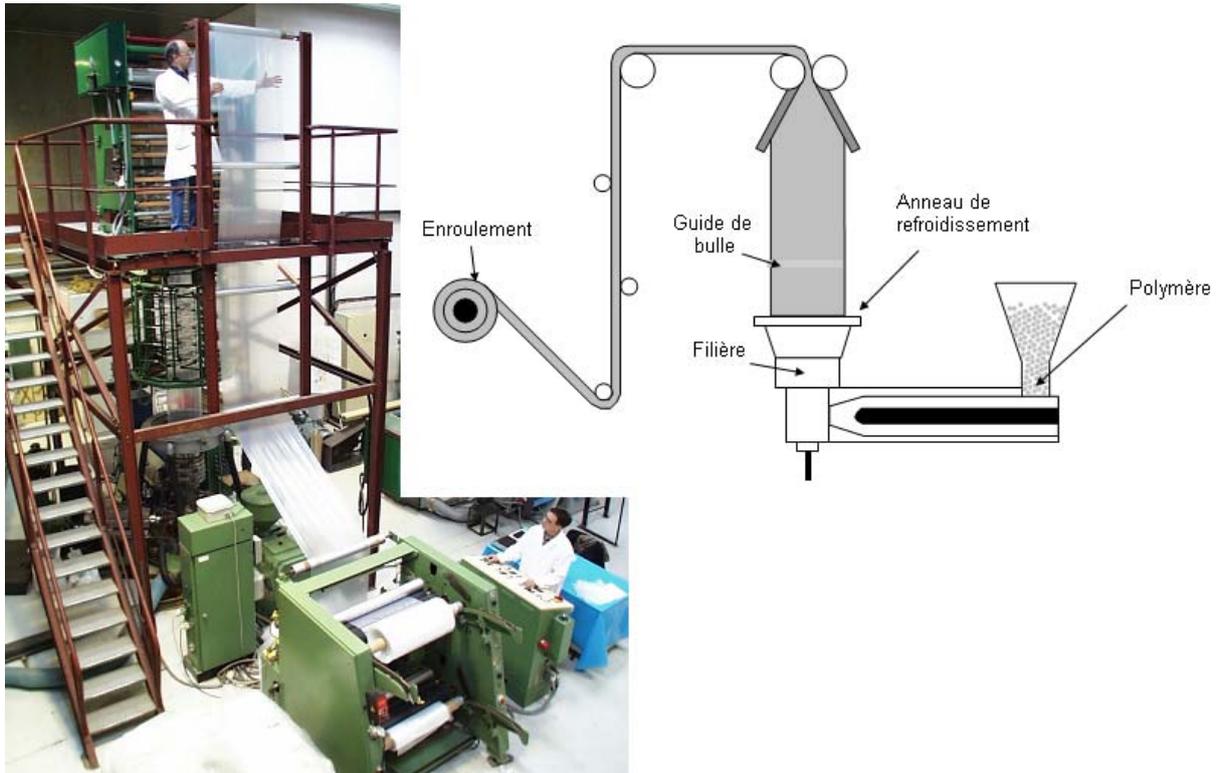


Figure 22. Ligne d'extrusion gonflage de gaine utilisée pour la fabrication des films de PA6.

On définit le taux de gonflage (T_g) comme le rapport du diamètre de la bulle (D) sur le diamètre de la filière (D_0).

$$(3) T_g = \frac{D}{D_0}$$

Le film ayant une largeur à plat L , la bulle à une circonférence $2L$ ou $\pi \cdot D$, soit :

$$(4) L = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot T_g}{2}$$

Le taux de gonflage est ajusté par le volume d'air injecté dans la bulle. La mesure de la largeur à plat du film permet ainsi de vérifier si le taux de gonflage souhaité est obtenu.

Pour ajuster l'épaisseur du film, les paramètres réglables sont le débit (Q) de l'extrudeuse et la vitesse de tirage (V_t).

Le débit Q est égal à la masse de polymère extrudé pendant un temps t.

$$(5) Q(\text{kg} / \text{s}) = \frac{m(\text{kg})}{t(\text{s})} = \frac{\rho(\text{kg} / \text{m}^3) * V(\text{m}^3)}{t(\text{s})}$$

où ρ est la masse volumique du polymère et V le volume extrudé. Après passage entre les rouleaux, le film est aplati avec une largeur 2L et une épaisseur e. Le volume V est alors égal à :

$$(6) V(\text{m}^3) = 2L(\text{m}) * e(\text{m}) * l(\text{m}) = 2L(\text{m}) * e(\text{m}) * Vt(\text{m} / \text{s}) * t(\text{s})$$

où l représente la longueur de film prélevé et Vt la vitesse de tirage. Le calcul du débit à partir des paramètres mesurés se fait donc au moyen de la relation suivante en tenant compte des unités.

$$(7) Q(\text{kg} / \text{h}) = 12.10^{-5} * L(\text{mm}) * e(\mu\text{m}) * Vt(\text{m} / \text{min}) * \rho(\text{g} / \text{cm}^3)$$

Il ne reste plus qu'à fixer le débit et la vitesse de tirage pour obtenir les films avec l'épaisseur souhaitée.

On définit le taux de tirage (Tt) comme le rapport de la vitesse de tirage du film (Vt) sur la vitesse de la matière en sortie de filière (V_0).

$$(8) T_t = \frac{V}{V_0}$$

L'équation de la conservation de la masse permet de relier le taux de tirage au taux de gonflage :

$$(9) T_t = k \frac{e_0}{e} * \frac{1}{T_g}$$

où k est le rapport entre la masse volumique à l'état fondu et la masse volumique à l'état solide.

II.2.3. Extrusion avec injection d'eau

Les nanocomposites sont élaborés par extrusion en utilisant le procédé d'injection d'eau développé à Louvain la Neuve dans le cas du PA6 [111] sur la base d'un brevet DSM [112]. Une représentation schématique de cette extrudeuse est présentée en Figure 23. Ce procédé consiste à introduire simultanément le polymère et l'argile dans la zone d'alimentation par un dosage gravimétrique et à injecter l'eau sous hautes pressions dans la zone de compression. Suivent ensuite deux zones de dégazage (la première atmosphérique, l'autre avec l'action d'une pompe à vide) pour retirer l'eau injectée. L'extrudeuse est une extrudeuse co-rotative ZSK25 WLE de Coperion. La longueur de la vis est de 1m avec un rapport L/D de 40. Cette vis possède une forme qui permet d'augmenter la pression dans la zone où l'eau est injectée de manière à empêcher son évaporation. Les paramètres réglables sont les températures des différentes zones, les débits du polymère et de l'argile, le débit de l'eau injectée et la vitesse de rotation des vis.

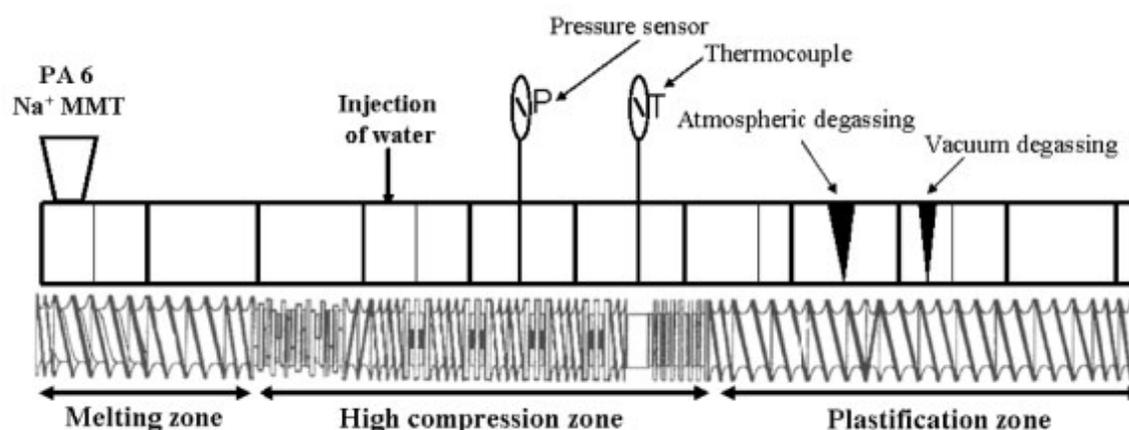


Figure 23. Schéma de l'extrudeuse avec le système d'injection d'eau sous hautes pressions [111].

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Caractérisation thermique

II.3.1.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, ...).

L'appareil de mesure est constitué de 2 fours. Dans le premier est placé l'échantillon renfermé dans une capsule d'aluminium, dans le second, une capsule d'aluminium qui sert de référence. Une boucle de contrôle de chauffe permet d'appliquer aux 2 fours la même rampe de température. Une seconde boucle permet de maintenir l'échantillon et la référence à la même température, notamment lorsque l'échantillon subit des transformations endothermiques ou exothermiques. La compensation de la puissance calorifique dQ/dt en fonction de la température permet ainsi de déterminer les variations d'enthalpie.

La température de transition vitreuse (si elle est observable) est déterminée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique. Les endothermes de fusion sont caractérisés par la température de fusion (mesurée au maximum du pic) et par l'enthalpie de fusion (aire sous le pic, entre l'endotherme et la ligne de base). La largeur à mi-hauteur du pic permet également de renseigner sur la distribution de perfection des cristaux ou d'épaisseurs de lamelles.

Les études de cristallisation peuvent être réalisées en isotherme ou en non isotherme. En condition isotherme, le flux de chaleur est mesuré en fonction du temps pour une température fixée. Les grandeurs intéressantes sont alors le temps de début de cristallisation (t_{onset}) et le temps de demi cristallisation ($t_{1/2}$) qui correspond au temps nécessaire à la formation de la moitié des cristaux. En non isotherme, la variation d'enthalpie est mesurée en fonction de la température pour une vitesse de refroidissement donnée. Les grandeurs mesurées sont alors la température de cristallisation (sommet du pic) et l'enthalpie de cristallisation (aire sous le pic).

Les taux de cristallinité (χ_c) indiqués sont moyennés sur 5 essais différents. Ils sont calculés en divisant les enthalpies de fusion (ΔH_f) ou de cristallisation (ΔH_c) mesurées par l'enthalpie de fusion du 100% cristallin (ΔH_f^0). Les valeurs pour chaque matériau sont

données dans la littérature, même si les valeurs ne sont pas toujours identiques d'un auteur à l'autre.

$$(10) \quad \chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

- Valeurs de ΔH_f^0 pour les matériaux de l'étude

Concernant le PA6, la littérature donne plusieurs valeurs possibles pour l'enthalpie de fusion d'un PA6 100% cristallin. Cette variété s'explique simplement par le fait qu'il existe deux phases cristallines qui en plus peuvent être plus ou moins parfaites. Par exemple, les volumes spécifiques de l'amorphe en présence de cristaux γ ou α sont différents comme l'ont montré Illers et al.[33]. Le volume spécifique des cristaux α varie également de 0.805 à 0.828 cm³/g dans la littérature, ainsi que la valeur pour les cristaux γ selon la forme cristalline, de 0.885 cm³/g pour la forme hexagonale à 0.855 cm³/g pour la forme monoclinique. Le Tableau 6 regroupe les valeurs des ΔH_f^0 déterminées par différents auteurs. Illers détermine la valeur la plus élevée pour des cristaux α et indique que celle-ci doit se situer entre 166 et 190 J/g pour les cristaux γ .

Rybnikar (1958)	Inoue (1963)	Kirshenbaum (1965)	Wunderlich (1968)	Illers (1971)
179 J/g	190 J/g	205 J/g	188 J/g	230 J/g

Tableau 6. Enthalpie de fusion du PA6 100% cristallin selon différents auteurs [33].

Au vu des différences mentionnées dans ce tableau, il ressort que les valeurs des taux de cristallinité calculés à partir d'un thermogramme DSC ne peuvent être considérées qu'à titre indicatif. Dans ce manuscrit, nous adopterons, pour le ΔH_f^0 du PA6, une valeur de 230 J/g si les échantillons sont sous forme α et une valeur intermédiaire de 190 J/g dans les autres cas.

Pour le PLA, il existe également plusieurs valeurs de ΔH_f^0 dans la littérature. Fischer et al. [113] proposent une valeur entre 81.3 et 93 J/g alors que Sarasua et al. [114] indiquent plus

récemment un ΔH_f^0 de 106 J/g mesuré par dépression du point de fusion. Enfin, Cohn et al. [115] déterminent une enthalpie de fusion de 55.1 J/g pour un échantillon dont le taux de cristallinité est de 37%, ce qui représente un ΔH_f^0 de 148 J/g. Nous retiendrons la valeur de 93 J/g qui est couramment utilisée dans la littérature.

- Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés au moyen d'une DSC Perkin Elmer système 7 ou d'une TA instruments DIAMOND. La Diamond possède la possibilité de travailler à -60°C grâce à un bloc-froid (intracooler) et possède une meilleure stabilité thermique pour les essais de cristallisations isothermes. En pratique, 5 à 10mg de matière sont utilisées. Les deux fours sont balayés par un flux d'azote gazeux afin de pouvoir travailler sous atmosphère inerte. La ligne de base est obtenue en réglant les variations d'enthalpie à 0 lorsque les deux fours sont vides. La calibration en température et en enthalpie est réalisée au moyen d'un échantillon d'Indium dont la température de début de fusion et l'enthalpie de fusion sont connus avec une bonne précision.

II.3.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

- Principe

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans le cas de notre étude, cette technique nous renseigne principalement sur l'évaporation d'eau, sur la décomposition de la matrice polymère et sur le taux d'argile présent initialement. La teneur en eau de l'échantillon est calculée à partir de la relation suivante :

$$(11) \quad \%_{H_2O} = 100 \cdot \frac{m_0 - m}{m_0}$$

où m_0 et m représentent respectivement la masse initiale de l'échantillon et la masse de l'échantillon après la transition correspondant à l'évaporation de l'eau.

Le taux d'argile peut être obtenu par une formule analogue en remplaçant $m_0 - m$ par la masse de l'échantillon après dégradation complète de la matrice. Certains auteurs [35, 55] donnent une formule voisine permettant de tenir compte de la perte d'eau contenue dans l'argile :

$$(12) \quad \%_{\text{argile}} = 100 \cdot \frac{m_f}{m_0 * 0.935}$$

où m_f est la masse restante à 900°C.

- Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un TGA Q50 de TA Instruments. Un échantillon d'environ 10-20mg est placé dans une nacelle en platine suspendue à l'intérieur d'une enceinte thermique. Un débit d'oxygène de 90 mL/min au niveau du four et un débit d'azote de 10 mL/min au niveau de la tête constituent l'atmosphère de l'enceinte. En général, la rampe de température est de 10°C/min, mais peut être plus rapide si seulement la masse du résidu à haute température est recherchée.

II.3.2. Caractérisation des masses molaires

II.3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique

- Principe

La chromatographie permet de mesurer les masses molaires d'un polymère. Les chaînes de polymère en solution passent dans une colonne transportées par un éluant et sont détectées à la sortie de la colonne. Le temps de séjour dans la colonne dépend de la longueur des chaînes, les plus courtes interagissant dans les porosités de la colonne sortiront ainsi en dernier.

- Conditions expérimentales

L'appareil est constitué d'une pompe Waters Model 6000A et d'un système d'injection Waters Model 712 WISP auto-injector. Le Poly(acide lactique) (PLA) est d'abord dissout

dans une solution de chlorure de Méthylène. Un volume de 150 μL est ensuite injecté à 25°C dans une colonne Waters Styragel avec le THF comme éluant (1mL/min). Un réfractomètre et une calibration avec des standards de Polystyrène permettent de déterminer les masses molaires ainsi que leur distribution.

II.3.2.2. Mesure de l'indice de fluidité (MFI)

- Principe

Cet appareil permet de mesurer la masse de polymère fondu qui s'écoule pendant un certain temps sous l'action d'une charge calibrée. Cette grandeur, exprimée en g/10min donne un renseignement sur la viscosité du polymère donc sur sa masse molaire. Cette technique est rapide et comparative.

- Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un MFI Gottfert. Environ 7g de l'échantillon caractérisé est introduit dans le réservoir possédant un diamètre de quelques millimètres (Figure 24).

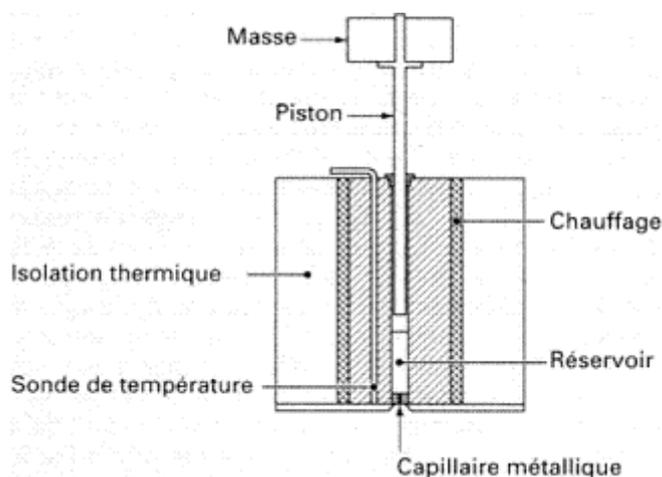


Figure 24. Schéma de l'appareil de Mesure de l'Indice de Fluidité (MFI).

La température est réglée à 190°C dans le cas du PLA. Un temps d'attente de 3 minutes est observé pour s'assurer que le polymère est bien fondu. Une masse de 2.16 kg est ensuite appliquée sur le piston, obligeant le polymère à s'écouler par le capillaire métallique. Des joncs sont découpés toutes les 30s ou toutes les minutes puis pesés pour calculer l'indice de fluidité (MFI).

II.3.3. Caractérisation structurale

II.3.3.1. Diffraction des rayons X aux grands angles

- Principe

La diffraction des rayons X aux grands angles permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons. Tout ensemble de plan ordonné avec une distance caractéristique d donne lieu à une diffraction qui suit la loi de Bragg :

$$(13) \quad \lambda = 2d \sin \theta$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X et θ est l'angle de diffraction.

- Conditions expérimentales

Les appareils de diffraction utilisés fonctionnent à une tension accélératrice de 40kV et une intensité de 20mA. L'anticathode de cuivre produit un rayonnement K_{α} de longueur d'onde $\lambda = 1.54\text{\AA}$. Les expériences sont réalisées en transmission. Les clichés de diffraction sont obtenus à partir d'un détecteur courbe, d'une plaque image photosensible ou d'une caméra. Le détecteur courbe permet de mesurer l'intensité diffractée dans le plan équatorial et d'obtenir directement le diffractogramme. La plaque photosensible ou la caméra permettent d'avoir l'intensité diffractée dans toutes les directions, mais un profil d'intensité doit être réalisé au moyen du logiciel Image J[®] pour visualiser le diffractogramme. Le temps de pose est variable selon l'épaisseur de l'échantillon et le type de détecteur. La distance échantillon détecteur est ajustée en fonction du domaine angulaire étudié. Enfin, si les profils de

diffraction X n'ont pu être obtenus avec un même temps de pose, ils sont alors multipliés par une constante pour que les pics aient des hauteurs équivalentes.

II.3.3.2. Diffraction des rayons X aux petits angles

La diffraction des rayons X aux petits angles repose sur le même principe que précédemment. Cependant pour récupérer le signal aux petits angles (de 1 à 10°), la distance échantillon détecteur est augmentée. Cette technique est très utile pour aller étudier la répartition de l'argile et son éventuelle orientation.

II.3.3.3. Microscopie électronique à balayage ou en transmission

La microscopie électronique repose sur les interactions entre le faisceau d'électron incident et les atomes du matériau observé.

- Microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé est un MEB-FEG Hitachi S4700 à canon à émission de champ (Field Emission Gun). La tension accélératrice est variable et sera précisée sur chaque cliché. Les échantillons sont préparés par cryofracture puis déposés sur le porte-échantillon. Afin d'assurer une évacuation des charges, l'échantillon est rendu conducteur grâce à une laque d'Argent et une métallisation par dépôt de quelques nm de carbone.

- Microscopie électronique en transmission

L'appareil utilisé est un FEI Tecnai G2-20 twin avec un filament de LaB₆ et une tension accélératrice fixe de 200 kV. Pour être observable en transmission, les échantillons doivent avoir une épaisseur de l'ordre de 90 nm. Pour cela, les échantillons sont enrobés puis découpés à froid (-30°C) au moyen d'un Leica ultramicrotome Reichert utilisant un couteau diamant avec un angle de 35°. Les fines lamelles sont récupérées par flottaison sur un bain DMSO-eau à 50-50 puis déposées sur une grille de cuivre.

II.3.3.4. Résonance magnétique nucléaire

Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire repose sur le comportement du moment magnétique de certains noyaux atomiques sous l'influence de champs magnétiques externes et de champs locaux induits par les noyaux environnants.

Les expériences de RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II 400MHz ($B_0 = 9.4T$) avec une sonde CPMAS (rotation à l'angle magique et polarisation croisé) de 4mm. Les fréquences de Larmor à 9.4T des différents noyaux étudiés sont les suivantes :

- $^1H = 400$ MHz
- $^{13}C = 100.62$ MHz
- $^{15}N = 40.54$ MHz

- Etude des phases cristallines

Afin d'étudier les phases cristallines du Polyamide 6, les spectres RMN ^{13}C et ^{15}N ont été acquis en rotation à l'angle magique (MAS) à 10 kHz en polarisation croisé (CP). Chaque séquence comporte une impulsion à 90° de 3 μs sur le proton suivie d'une polarisation croisée de 1ms pour effectuer le transfert de la magnétisation du 1H vers le ^{13}C ou ^{15}N . Le signal est ensuite enregistré en imposant un découplage dipolaire au proton. Le nombre de scans varie de 512 pour le ^{13}C à 4096 pour le ^{15}N . Le temps d'attente entre deux scans est de 5 ms. La glycérine a été utilisée comme référence externe de déplacement chimique.

- RMN du proton : dispersion de l'argile

Comme nous l'avons vu, les feuilletts d'argile sont constitués d'un plan central octaédrique composé d'ions Al^{3+} pouvant parfois être substitués par des ions de type Fe^{3+} . Ces derniers sont paramagnétiques et provoquent une fluctuation magnétique au voisinage des protons de la matrice. Le temps de relaxation longitudinale $T1^H$ est alors plus court et cette diminution dépend principalement de la quantité d'interface polymère/argile [116]. Ainsi, mieux dispersée sera l'argile, plus faible sera le $T1^H$. L'évolution du temps de relaxation entre

la matrice pure et le nanocomposite pour différents types d'échantillons permet ainsi de renseigner sur l'état de dispersion de l'argile dans la matrice.

Les spectres au proton ont été obtenus en statique. Pour éviter les interactions dues aux atomes d'oxygène, les échantillons sont d'abord séchés à 60°C sous vide puis désoxygénés dans des tubes sous vide plongés dans un bain marie à 60°C pendant 3h environ. Les tubes sont ensuite scellés et placés dans le spectromètre. La séquence utilisée pour mesurer le T1 est la technique de saturation recouvrement. Elle consiste à imposer un train d'impulsions successives à 90° pour amener l'aimantation à 0. Un temps τ variable est alors attendu avant la prochaine impulsion à 90° et l'aimantation $M(\tau)$ est mesurée pour chaque temps. Le T1 est alors déterminé par extrapolation de la courbe $M = f(\tau)$ au moyen du logiciel TableCurve2D en utilisant une fonction à deux exponentielles [116].

$$(14) \quad M(\tau) = M_{0s} \cdot (1 - e^{-\tau/T1_s^H}) + M_{0l} \cdot (1 - e^{-\tau/T1_l^H})$$

avec $M(\tau)$ l'aimantation au temps τ , M_{0s} et M_{0l} les aimantations des composantes courtes et longues et $T1_s^H$ et $T1_l^H$ les temps de relaxation longitudinale des composantes courtes et longues.

Le nombre de scans est de 8 avec un temps d'attente de 10s entre 2 scans.

Bourbigot et al. [116] ont montré que la RMN du proton pouvait dans ce cas être quantitative, permettant de mesurer à la fois l'état de dispersion de l'argile et l'homogénéité de cette dispersion. La pente de la représentation graphique de la magnétisation en fonction de la racine carrée du temps pour les temps courts compris entre 5 et 50ms est proportionnelle à la quantité d'interface polymère-argile. On peut ainsi définir un facteur f égal à la quantité d'interface polymère-argile de l'échantillon divisé par la quantité d'interface polymère-argile maximale pouvant être atteinte dans le cas où ce système serait parfaitement exfolié. Ainsi, les valeurs de f sont de l'ordre de 1 pour un système exfolié, de 0.5 pour un système exfolié avec des tactoïdes et tendent vers 0 pour les microcomposites. L'homogénéité de la dispersion peut être estimée par le facteur ε correspondant au rapport $\Delta f / \Delta_{app}$ de la distance entre les interfaces polymère-argile Δf (calculée à partir du facteur f et du taux d'argile de l'échantillon) à la distance moyenne apparente Δ_{app} déterminée à partir de la mesure du $T1_l^H$.

Une bonne homogénéité de la dispersion correspondra à un ε proche de 100%. Ainsi développée, la RMN du proton est une technique qui permet d'étudier la dispersion de l'argile en réalisant une moyenne sur tout l'échantillon, alors que la microscopie électronique ne donne qu'une information locale. Les deux techniques restent bien entendu complémentaires.

II.3.3.5. Spectroscopie Infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

Cette technique a été utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des films de PA6. La spectroscopie IR permet notamment de mettre en évidence l'existence des différentes formes cristallines. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, Perkin Elmer 2000, équipé d'un microscope. Les spectres sont obtenus en transmission en lumière non polarisée et sont normalisés par l'épaisseur du film étudié.

II.3.4. Caractérisation mécanique

II.3.4.1. Comportement viscoélastique linéaire (DMA)

- Principe

Le comportement dynamique viscoélastique des matériaux a été étudié au moyen d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSA II ou RSA III. Le principe des mesures dynamiques est le suivant. Un échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale du type :

$$(15) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$$

où ε_0 représente la déformation dynamique maximale qui doit être choisie dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

La réponse à cette sollicitation est mesurée simultanément :

$$(16) \quad \sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

où δ représente le déphasage de la réponse par rapport à la sollicitation. Si le comportement du matériau est purement élastique, alors $\delta = 0$. Si le comportement est purement visqueux, la sollicitation et la réponse sont en opposition de phase et $\delta = 90^\circ$. Pour les valeurs intermédiaires de δ , on définit ainsi un module dynamique complexe :

$$(17) \quad E^* = E' + i E''$$

E' représente le module de conservation ou module élastique et caractérise la partie de l'énergie accumulée sous forme élastique. E'' est le module de perte et définit l'énergie dissipée dans le matériau. Enfin, on introduit la tangente de l'angle de perte :

$$(18) \quad \tan \delta = E'' / E'$$

L'évolution de ces trois paramètres (E' , E'' et $\tan \delta$) en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation permet d'identifier les relaxations principales et secondaires. Au passage de la transition vitreuse par exemple, le matériau dissipe un maximum d'énergie et le module de perte E'' ainsi que $\tan \delta$ passent par un maximum. Le module élastique au cours de cette transition observe une chute plus ou moins importante en fonction du type de polymère. Pour un polymère amorphe, elle est de l'ordre de 3 décades (10^9 à 10^6 Pa), alors que pour un polymère semicristallin, la décroissance de E' varie avec le taux de cristallinité.

- Conditions expérimentales

Du point de vue pratique, le viscoélasticimètre est utilisé en mode traction. Des échantillons de forme rectangulaire sont découpés dans des films d'épaisseur 100 μ m. La longueur utile des éprouvettes est de 22mm pour une largeur de 4mm. L'amplitude de la déformation est choisie à partir d'un balayage en déformation pour rester dans le domaine viscoélastique linéaire. En général, cette déformation est inférieure à 0.1%. La fréquence d'oscillation est fixée à 1Hz pour tous les essais et la vitesse de la rampe de température à 2°C/min. A la force dynamique est associée une force statique qui lui est toujours supérieure de 10% pour mettre l'échantillon en pré-tension et éviter son flambage.

II.3.4.2. Comportement en traction uniaxiale

Le comportement en traction uniaxiale est caractérisé sur des films au moyen d'une machine Instron 4466 munie d'une cellule de force de 100N. Des éprouvettes haltères de longueur utile 24mm et de largeur 5mm sont sollicitées à vitesse de déplacement de traverse constante (50mm/min), soit une vitesse de déformation initiale de $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dans le cas du PLA, des éprouvettes de longueur utile 14mm permettent de déformer les échantillons jusqu'à rupture. Une enceinte de régularisation thermique permet de réaliser ces essais à différentes températures. Afin d'éviter tout phénomène de recuit, les films sont placés dans l'enceinte au dernier moment avec une attente de 5 min avant sollicitation. Les courbes de traction obtenues représentent la contrainte nominale ($\sigma = F/S_0$) en fonction de la déformation nominale ($\varepsilon = \Delta L / L_0$). L'allongement est déterminé à partir du déplacement de la traverse et aucune correction de la déformation dans les mors n'est opérée.

Les modules ont été déterminés à partir des courbes contrainte-déformation obtenues avec une vitesse de déplacement de traverse de 5 mm/min en prenant la pente de la régression linéaire de la courbe entre 0 et 3% de déformation.

Chapitre III

Etude de la cristallisation du

PA6 et de ses

nanocomposites

III. Etude de la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites

III.1. Elaboration en microextrudeuse

Au cours du chapitre I, nous avons évoqué, au travers des études de Fornes et al. [39] et de Murthy et al. [40], l'impact très important du passé thermomécanique des échantillons sur la cristallisation du Polyamide 6. Il est donc impératif de comparer des matériaux présentant une histoire thermomécanique identique. Pour cela, le PA6 et différents nanocomposites sont mis en œuvre au moyen d'une micro-extrudeuse. Outre l'avantage d'imposer à tous les échantillons le même passé thermomécanique, l'utilisation de la micro-extrudeuse permet par mélange à l'état fondu de formuler des nanocomposites dont le taux d'argile est ajustable. Les granulés de PA6 pur et des nanocomposites à 2 et 4.5% tels que reçus sont préalablement séchés dans une enceinte sous vide à température ambiante pendant 5 jours, puis sont extrudés dans les conditions suivantes :

- Température : 250°C,
- Vitesse de rotation des vis co-rotatives : 5 ou 50 tr/min,
- Temps de séjour 10 minutes.

Des mélanges à 0, 0.5, 1, 2, 2.5, 3.5 et 4.5% en masse ont été réalisés dans ces conditions. Pour les nanocomposites à moins de 2% d'argile, les échantillons sont obtenus à partir d'un mélange entre les granulés de PA6 pur et les granulés de PA6 à 2%. La combinaison des granulés à 2 et 4.5% permet la formulation des nanocomposites possédant un taux d'argile supérieur à 2%. Les taux de charges réels sont ensuite déterminés par Analyse Thermogravimétrique (ATG). Dans la suite, ces échantillons seront nommés PA6-x, où x représente le taux massique d'argile.

III.2. Analyses préliminaires

III.2.1. Analyses thermogravimétriques

Les essais d'analyse thermogravimétrique (ATG) sont réalisés avec une rampe de température de 20 à 900°C à la vitesse de 10°C/min. Les taux d'argile, regroupés dans le Tableau 7, sont calculés à partir du résidu de la calcination à 900°C et de l'équation 10.

Prévision (wt%)	0	0.5	1	2	2.5	3.5	4.5
Résultat (wt%)	0	0.6	1.1	1.9	2.5	3.4	4.3

Tableau 7. Taux d'argile des échantillons micro-extrudés exprimés en pourcentage massique.

III.2.2. Evaluation de la dispersion de l'argile

Des clichés de microscopie en transmission des coupes directement réalisées sur le granulé ou sur le jonc micro-extrudé permettent de comparer la répartition de l'argile avant et après micro-extrusion (Figure 25).

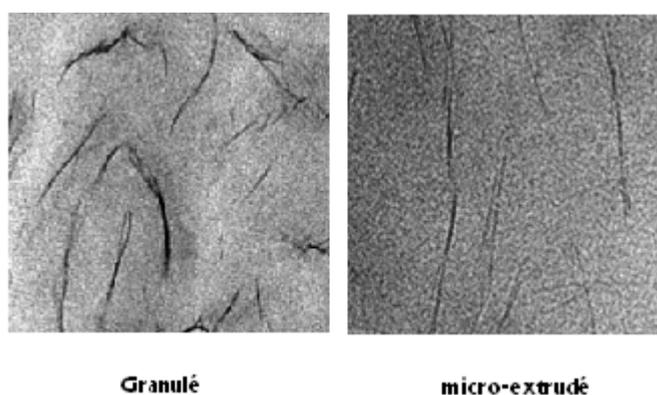


Figure 25. Clichés MET du granulé et du jonc micro-extrudé de PA6-2. Les images ont une dimension de 250*250nm.

Les deux images représentent une dimension de 250 par 250 nm. Il apparaît que le passage en micro-extrudeuse n'est pas sans effet sur la dispersion de l'argile. En effet, les

tactoïdes d'argile ont une épaisseur moins importante après micro-extrusion tout en conservant une longueur équivalente. Le facteur de forme est donc augmenté sous l'effet du cisaillement.

Afin de confirmer ces résultats à une échelle plus grande que celle de la microscopie électronique, les temps de relaxation long (T_{1H}) des différents échantillons ont été mesurés par RMN selon la procédure de Bourbigot et al. [116] exposée au chapitre II (§ II.3.3.4). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 8.

	T_{1H} (s)
PA6-0 granulé	2.17
PA6-0 micro-extrudé	2.06
PA6-2 granulé	1.4
PA6-2 micro-extrudé	1.08

Tableau 8. Valeurs des temps de relaxation T1 long pour différents échantillons de PA6 (avec 0 et 2wt% d'argile). La précision des mesures est de l'ordre de 2%.

Les temps de relaxation des deux échantillons de PA6-0 sont sensiblement identiques. La diminution des T1 des systèmes composites par rapport à la matrice pure indique que l'argile contient bien des ions Fe^{3+} . L'échantillon de PA6-2 micro-extrudé possède un T1 significativement plus faible par comparaison au granulé. Ceci indique que l'étape d'extrusion avec recirculation de la matière fondue pendant 10 minutes permet d'améliorer la dispersion de l'argile par rapport aux granulés de départ et ce résultat vient donc confirmer les observations par MET.

Les facteurs f et ε ont également été calculés dans le cas des nanocomposites. Il ressort que le granulé, comme le micro-extrudé, présentent une dispersion homogène de l'argile avec respectivement des valeurs pour ε de 95 et 93%. Par contre, ces systèmes ne sont pas parfaitement exfoliés puisque les valeurs de f sont respectivement de 0.41 et 0.47 indiquant que l'argile est partiellement exfoliée et intercalée avec la présence probable de petits tactoïdes.

III.2.3. Phases cristallines des échantillons micro-extrudés

Les joncs issus de la micro-extrudeuse sont caractérisés par diffraction des RX aux grands angles afin d'identifier les phases cristallines qui ont pu se former au cours du refroidissement à l'air (refroidissement assez rapide comme nous pourrions le voir plus loin). Les diffractogrammes du PA6 pur et de son nanocomposite à 2% (PA6-2) sont présentés en Figure 26.

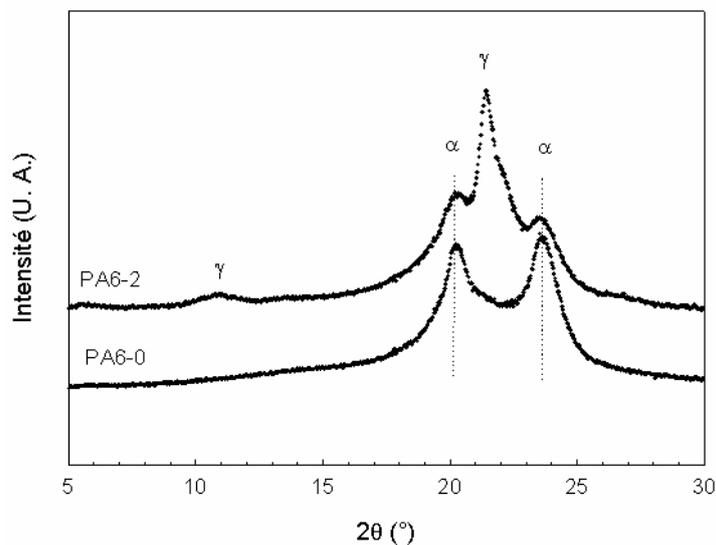


Figure 26. Diffractogrammes des échantillons de PA6 pur (PA6-0) et de son nanocomposite à 2wt% (PA6-2) après micro-extrusion.

Il apparaît clairement que le PA6 cristallise principalement sous forme α alors que le nanocomposite présente les phases α et γ . Ce résultat est assez classique par rapport à ce que d'autres auteurs ont pu constater sur les mêmes types de matériaux. Le PA6 cristallise sous sa forme la plus stable thermodynamiquement, alors que la présence d'argile a un effet nucléant γ -gène.

III.2.4. Choix de la température du fondu en DSC

A la lecture des publications sur le polyamide 6, il apparaît que le choix de la température du fondu pour effacer l'histoire thermique diffère d'un auteur à un autre. De plus,

nous avons déjà souligné que cette histoire persiste même après plusieurs minutes à hautes températures.

Pour justifier le choix de la température du fondu en DSC, l'expérience suivante a été réalisée. Les granulés de PA6 sont amenés en DSC à différentes températures de fondu à la vitesse de 10°C/min. Ils sont ensuite maintenus pendant 5 min à cette température avant de mesurer la température de cristallisation lors du refroidissement à 10°C/min. La Figure 27 présente l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la température du fondu.

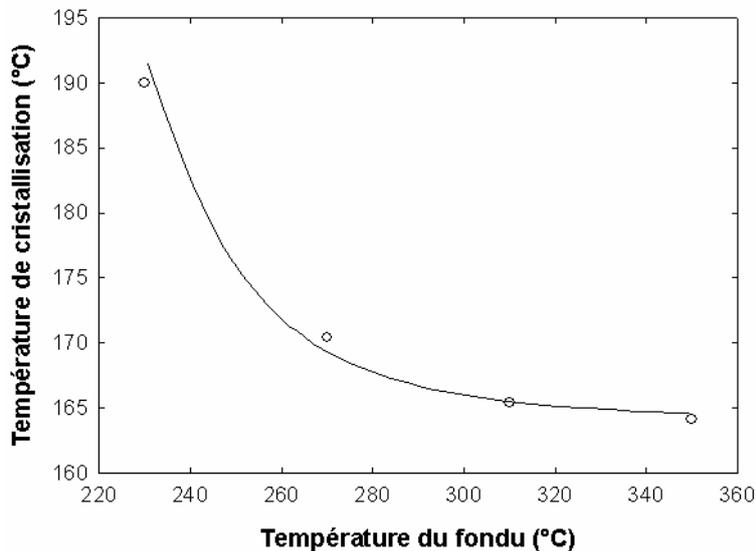


Figure 27. Evolution de la température de cristallisation mesurée à 10°C/min par DSC après un maintien de 5min à différentes températures.

Deux éléments apparaissent à la suite de ces expériences. Premièrement, une forte diminution de la température de cristallisation en fonction de la température du fondu est observable pour la gamme 230-280°C. Ensuite, cette décroissance ralentit avec un effet plateau pour les températures plus élevées.

Une température de 230°C a déjà été utilisée par Maiti [44]. Avec cette température du fondu, la température de cristallisation est très élevée (190°C). En général, lorsque la température choisie est trop proche de la température de fusion maximum du polymère ($T_m = 220^\circ\text{C}$), il s'avère que tous les cristaux ne sont pas fondus. Au cours du refroidissement, la

cristallisation est alors amorcée à partir des zones cristallines non fondues. Ce phénomène est connu sous le nom d'autoensemencement.

Une température dans la gamme 250-270°C est couramment utilisée. Cependant, comme le montre la Figure 27, le passé thermique n'est pas totalement supprimé puisque la température de cristallisation peut encore être abaissée en choisissant une température de fondu plus élevée.

A partir de 310°C, la température de cristallisation est quasi-constante. Il est donc inutile de choisir une température supérieure à 310°C en prenant le risque de dégrader le PA6. Un maintien de 5min à 310°C dans le four de la DSC est donc appliqué afin de supprimer au maximum l'effet mémoire du PA6.

III.3. Différences entre échantillons micro-extrudés et granulés

III.3.1. Cas du PA6 pur

Aharoni [38] évoque la possibilité que l'extrusion engendre un ordre résiduel dans le fondu qui agit comme site de nucléation lors de la cristallisation.

Pour vérifier ce phénomène, le granulé de PA6 pur est comparé à celui mis en œuvre par micro-extrusion. Les thermogrammes obtenus au cours d'un refroidissement à la vitesse de 10°C/min après un maintien de 5min à 310°C sont présentés en Figure 28. Le résultat est net. Le granulé présente dans ces conditions une température de cristallisation de 165°C alors que le même échantillon micro-extrudé à une T_c de l'ordre de 187°C, soit une augmentation d'environ 20°C. D'autre part, l'allure générale du pic renseigne également sur la cinétique de cristallisation. Dans le cas du granulé, l'exotherme de cristallisation est très large alors que celui de l'échantillon micro-extrudé est beaucoup plus étroit. Ces observations (valeurs de T_c et largeur du pic à mi-hauteur) suggèrent qu'il existe un effet nucléant dû à l'étape d'extrusion, en accord avec l'interprétation d'Aharoni [38]. Cette expérience implique également que même un maintien de 5min à 310°C n'est pas suffisant pour contrebalancer cet effet du cisaillement. Dans ces conditions, nous choisissons d'imposer à tous les échantillons le même traitement thermomécanique au cours de la micro-extrusion.

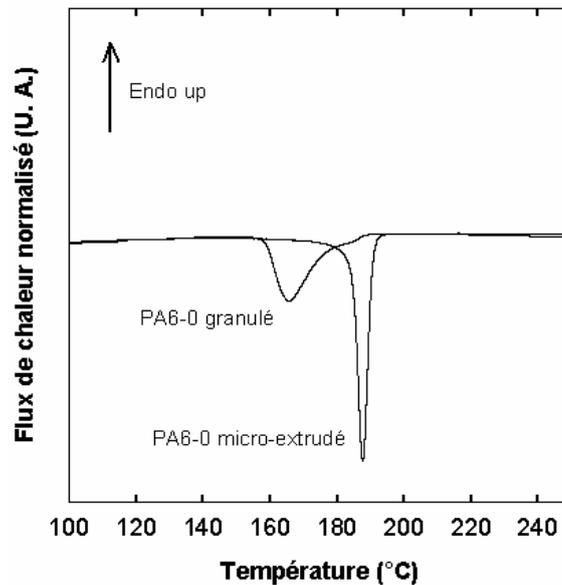


Figure 28. Thermogrammes au cours du refroidissement à 10°C/min d'un granulé de PA6 tel que reçu et du PA6 pur micro-extrudé.

Au vu des différences de températures de cristallisation entre le granulé et l'échantillon micro-extrudé, il est légitime de s'interroger sur les phases cristallines qui ont pu se former au cours du refroidissement. Les Figure 29 et Figure 30 présentent les résultats de diffraction des RX dans le cas du PA6 pur. Pour le granulé, en plus des deux anneaux à 20 et 24° environ correspondant à la phase α , il apparaît un anneau très fin aux alentours de 21° caractéristique de la phase γ . L'échantillon micro-extrudé ne présente que les deux anneaux caractéristiques de la phase α . Pour expliquer cette différence, il faut se reporter à la Figure 28 et aux données bibliographiques. Le granulé possède un pic de cristallisation étalé de 155 à 190°C. Dans la littérature, certains auteurs [44, 47, 48] ont montré que la phase α est prédominante sur une gamme de températures de cristallisation isotherme allant de 140 à 200°C. Cependant, ils ont également mis en évidence que l'apparition de la phase γ est observée en dessous de 180°C et que sa proportion va en s'accroissant lorsque la température de cristallisation diminue. Dans le cas du granulé, la plage de cristallisation correspond à la zone de transition entre les phases α et γ . Il est alors logique de constater la coexistence de ces deux phases. En revanche, pour le jonc micro-extrudé, la cristallisation est comprise entre 180 et 190°C, zone de quasi-exclusivité de cristallisation en phase α .

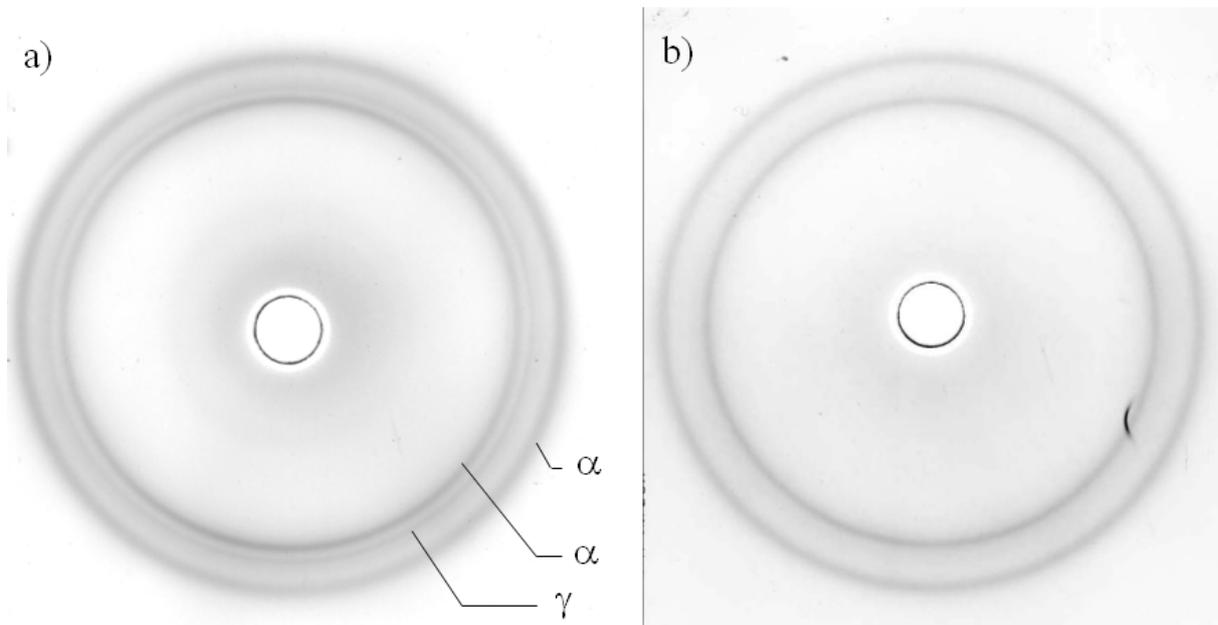


Figure 29. Diffraction des rayons X des échantillons de PA6-0 refroidi à 10°C/min en DSC. a) granulé, b) jonc micro-extrudé.

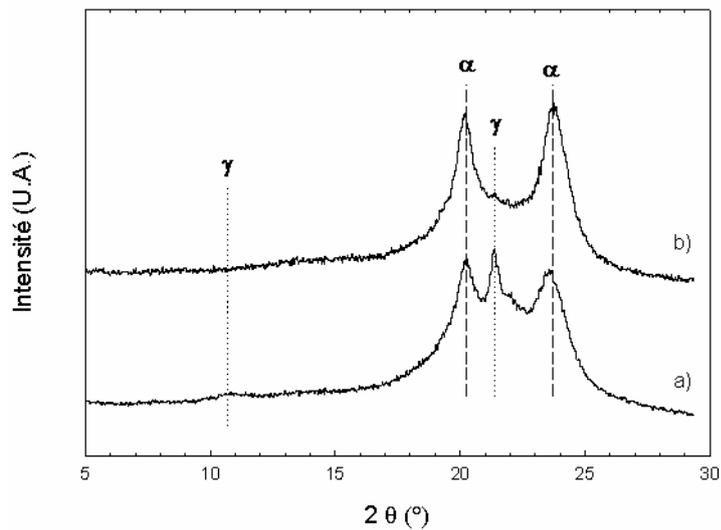


Figure 30. Profil d'intensité des clichés RX des échantillons de PA6 pur de la Figure 29. a) granulé, b) jonc micro-extrudé.

III.3.2. Cas du nanocomposite à 2%

La Figure 31 présente la même expérience dans le cas du nanocomposite à 2% (PA6-2). L'étape de micro-extrusion dans ce cas n'augmente que très légèrement la température de cristallisation par rapport au granulé (environ 5°C). En revanche, la forme du pic est similaire entre les deux échantillons. Dans le cas du nanocomposite, l'effet du cisaillement n'a donc qu'une faible incidence sur la cinétique de cristallisation du polyamide 6.

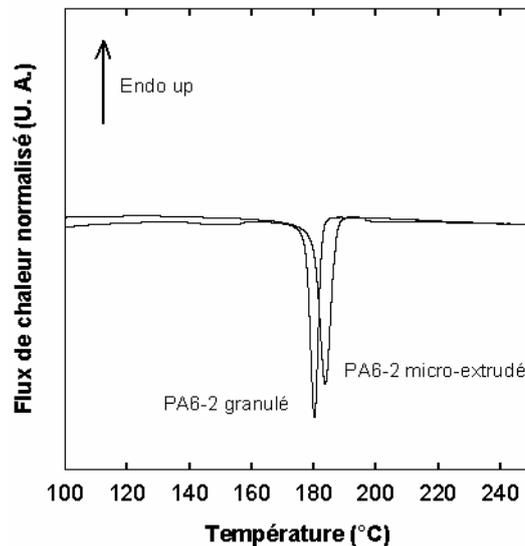


Figure 31. Thermogrammes au cours du refroidissement à 10°C/min d'un granulé de PA6-2 tel que reçu et du PA6-2 micro-extrudé.

Comme pour le PA6 pur, les diffractogrammes des deux types d'échantillons nanocomposites sont présentés à la Figure 32. Le granulé, après un refroidissement à 10°C/min, possède une structure cristalline principalement sous forme γ . Etant donné que la cristallisation s'effectue dans une gamme de température correspondant à la cristallisation sous forme α , on peut en conclure que c'est la présence de plaquettes d'argile qui est responsable de la formation de cristaux γ . En revanche, l'échantillon micro-extrudé, dans les mêmes conditions de cristallisation, est très majoritairement sous forme α . Il apparaît donc

que si le passage en micro-extrudeuse a un effet très modéré sur la cinétique de cristallisation, il n'en a pas moins un effet majeur sur les formes cristallines résultantes.

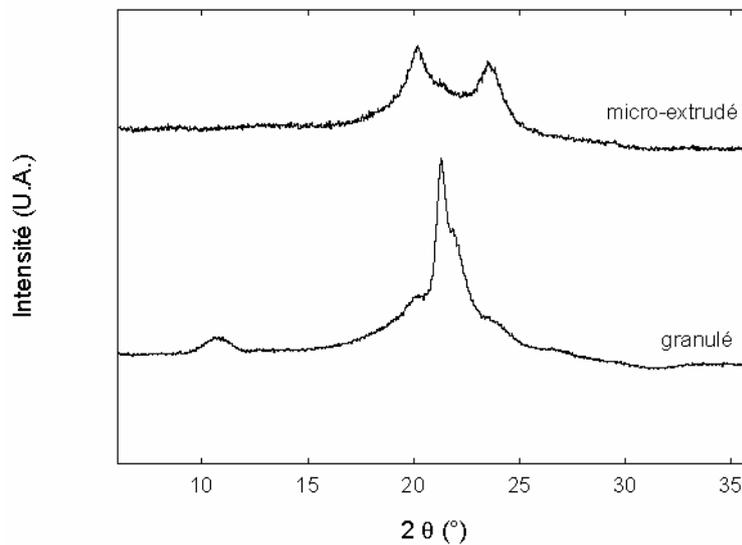


Figure 32. Diffractogrammes des PA6 nanocomposites à 2% d'argile (PA6-2).

Pour tenter de comprendre le changement de structure induit par le passage en micro-extrudeuse, il est intéressant de comparer la Figure 28 et la Figure 31. La présence de plaquettes d'argile dans le cas des granulés induit une augmentation très importante de la température de cristallisation et une forte diminution de la largeur de pic à mi-hauteur. En supposant que les granulés de PA6 pur et de PA6-2 ont subi le même traitement thermomécanique consécutif à la polymérisation in situ, il peut être conclu que l'argile a un effet nucléant. En revanche, lorsque les échantillons sont micro-extrudés, les températures de cristallisation et les largeurs à mi-hauteur des deux types d'échantillons sont semblables. Etant donné que pour le PA6 pur la nucléation est initiée à partir des zones ordonnées générées par le cisaillement, il est donc envisageable que la nucléation dans le cas du nanocomposite soit gouvernée elle aussi par les zones ordonnées plutôt que par les plaquettes d'argile. Deux éléments viennent appuyer cette thèse : d'une part, l'augmentation de 5°C de la température de cristallisation entre le granulé et l'échantillon micro-extrudé, d'autre part, le passage d'une cristallisation sous forme γ du granulé à une cristallisation sous forme α dans le

cas du jonc micro-extrudé. En effet, dans ce second, le caractère γ -gène des plaquettes a été inhibé.

III.3.3. Effet du cisaillement

Afin de pouvoir discuter de l'influence du cisaillement sur la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites, de nouveaux échantillons micro-extrudés sont réalisés dans les mêmes conditions que précédemment mais avec une vitesse de rotation des vis de 5rpm au lieu de 50rpm. Le Tableau 9 regroupe l'ensemble des températures de cristallisation mesurées en DSC à la vitesse de 10°C/min.

T _c (°C)	PA6-0	PA6-2	PA6-4.3
granulé	165	180.2	179.6
micro-extrudé 5 rpm	185.1	180.9	182.4
micro-extrudé 50 rpm	186.8	184.2	182.6

Tableau 9. Valeurs des températures de cristallisation mesurées en DSC à la vitesse de 10°C/min après un maintien de 5min à 310°C. La précision sur T_c est de ± 0.1°C pour tous les échantillons, excepté pour le granulé de PA6-0 (± 0.9°C) dont l'exotherme est très large.

Pour le PA6-0, même un cisaillement faible provoqué par une vitesse des vis de 5rpm induit une augmentation très marquée de la température de cristallisation. Comme précédemment, on peut supposer que la nucléation à partir des zones ordonnées est la principale raison de ce comportement. Le fait d'augmenter la vitesse de rotation des vis de 5 à 50rpm provoque une augmentation du cisaillement imposé au polymère qui se traduit par une température de cristallisation à peu près équivalente. La cinétique de cristallisation est donc gouvernée par le même type de mécanisme pour les deux échantillons micro-extrudés. Lellinger et al. [117] ont également mis en évidence ce phénomène dans le cas de la ϵ -caprolactone en suivant l'évolution de la viscosité à différentes températures de cristallisation en fonction du taux de cisaillement appliqué au polymère fondu. Il ressort de cette étude que

le taux de cisaillement croissant est principalement responsable de l'augmentation de la densité de site de nucléation et de l'accélération du processus de cristallisation.

On retrouve le même résultat pour le PA6-4.3 pour lequel le passage en micro-extrudeuse, quelle que soit la vitesse de rotation des vis, conduit à une augmentation de quelques degrés de la température de cristallisation par rapport au granulé. En revanche, pour le PA6-2, ce sont le granulé et l'échantillon micro-extrudé à 5rpm qui présentent la même température de cristallisation, l'échantillon micro-extrudé à 50rpm possédant une température plus élevée. Cette différence de comportement est à mettre en relation avec les phases cristallines formées dans ces conditions de cristallisation. En effet, si le PA6-0 cristallise sous forme α quel que soit le type d'échantillon, pour les nanocomposites, la formation des phases cristallines dépend du passé thermomécanique comme le montrent la Figure 33 et la Figure 34.

L'échantillon de PA6-2 micro-extrudé à 5rpm cristallise sous les formes α et γ au cours d'un refroidissement à 10°C/min. Cet état est intermédiaire entre celui du granulé (γ) et de l'échantillon micro-extrudé à 50rpm (α). Le cisaillement imposé lorsque la vitesse des vis est de 5rpm est faible. Il est donc légitime de penser que les zones d'ordre générées lors de la micro-extrusion sont moins nombreuses et en quantité insuffisante pour nucléer de manière exclusive l'ensemble des cristaux. De ce fait, lors du refroidissement, la nucléation peut avoir lieu sous forme α à partir des zones ordonnées, mais aussi sous forme γ à partir des plaquettes d'argile.

Concernant le PA6-4.3, les échantillons micro-extrudés à 5 et 50rpm cristallisent sous forme α . Cela signifie que même à faible vitesse de rotation, le cisaillement est suffisant pour générer un grand nombre de zones ordonnées. En fait, comme l'a fait remarqué Cakmak et al. [118], la présence d'argile induit une amplification du cisaillement de la matrice au cours du procédé de mise en forme. Une plus grande quantité d'argile a pour effet d'exacerber le cisaillement produit par les vis sur les chaînes de PA6, et de générer un grand nombre de zones ordonnées même à faible vitesse de rotation.

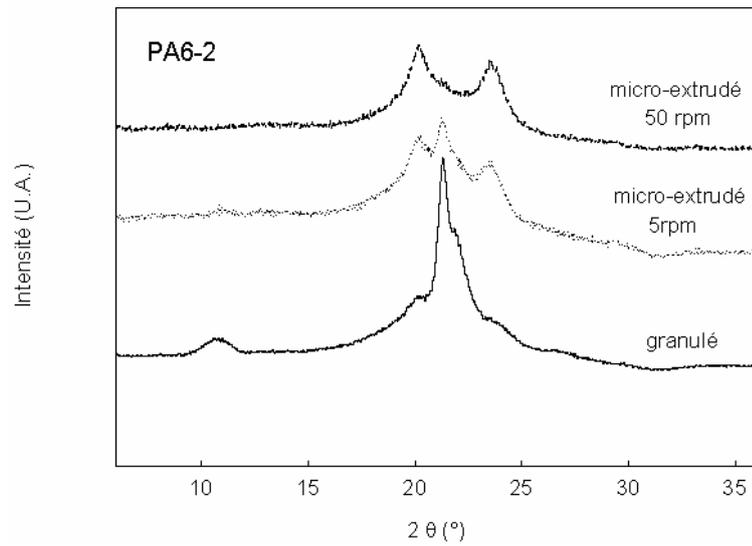


Figure 33. Diffractogrammes RX de différents PA6-2 après cristallisation en DSC (10°C/min).

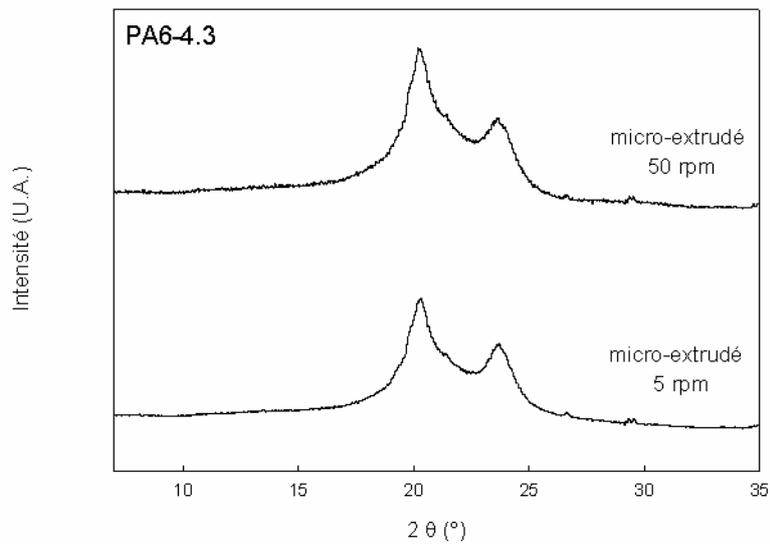


Figure 34. Diffractogrammes RX de différents PA6-4.3 après cristallisation en DSC (10°C/min).

III.4. Cinétique de cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites

Après ces résultats préliminaires, nous allons maintenant étudier la cinétique de cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites, ainsi que les phases cristallines formées en fonction des conditions de refroidissement. Pour cela, le passé thermomécanique ne sera pas effacé par fusion en DSC (cela n'est pas possible comme nous venons de le voir), mais « standardisé » par le passage en micro-extrudeuse où tous les échantillons subiront les mêmes conditions de mise en œuvre, à savoir 10 minutes à 250°C avec une vitesse de rotation des vis de 50rpm.

III.4.1. Cristallisation par refroidissement à 10°C/min

Les échantillons micro-extrudés sont utilisés pour déterminer la température de cristallisation (mesurée à 10°C/min) en fonction du taux d'argile. Chaque échantillon subit le cycle suivant :

- 10°C/min jusqu'à 310°C
- Maintien 5 min à 310°C
- 10°C/min jusqu'à 25°C

Certains de ces échantillons, après avoir subi ce cycle thermique, sont étudiés par diffraction des rayons X dans le but de déterminer les phases cristallines qui se sont formées au cours du refroidissement.

La Figure 35 présente l'évolution de la température de cristallisation en fonction du taux de charge.

Il apparaît que l'ajout d'argile a pour conséquence d'abaisser la température de cristallisation des chaînes de PA6. L'évolution observée est quasi-linéaire pour cette gamme de taux de renforts. Il faut noter qu'un certain nombre d'auteurs [53, 55] ont montré des résultats inverses avec une température de cristallisation des nanocomposites supérieure à celle du PA6 pur. D'autres ont d'abord mis en évidence une augmentation de cette température pour les faibles taux, puis une diminution lorsque la quantité d'argile est plus

importante [39]. Un tel comportement est supposé être le résultat d'une compétition entre nucléation et croissance.

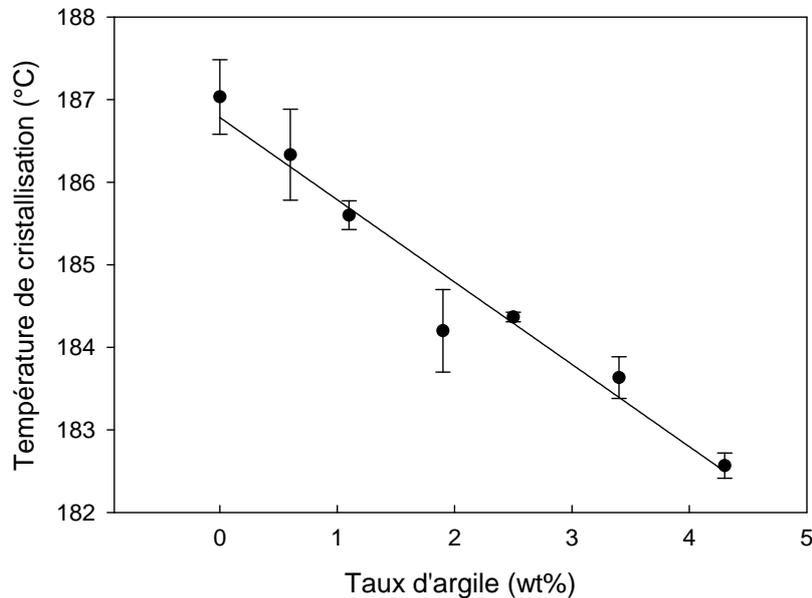


Figure 35. Evolution de la température de cristallisation mesurée à 10°C/min en fonction du taux d'argile.

L'effet nucléant des plaquettes est souvent invoqué dans la littérature, mais n'est donc pas vérifié dans le cas des échantillons micro-extrudés. Ce résultat est crucial pour comprendre l'influence des techniques de mise en œuvre, et particulièrement d'une étape d'extrusion sur l'organisation structurale et les propriétés.

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe concernant l'effet du cisaillement, le passage en micro-extrudeuse induit une organisation locale des chaînes qui persiste dans le fondu et qui joue au cours du refroidissement le rôle de sites de nucléation. Nous avons également pu déduire, en comparant les valeurs des températures de cristallisation et les phases cristallines formées, que la nucléation des cristaux dans le cas des nanocomposites était plutôt amorcée à partir des zones ordonnées qu'à partir des plaquettes. En fait, lorsque les échantillons sont micro-extrudés, ils doivent tous posséder une vitesse de nucléation voisine. La différence entre les échantillons se fait alors au niveau de la croissance. Dès lors, on peut supposer que la présence de plaquettes d'argile finement dispersées diminue la

mobilité des chaînes de PA6 et donc ralentit la cinétique de croissance. Ceci se traduit alors par une décroissance de la température de cristallisation avec l'augmentation du taux d'argile.

Après cristallisation au cours d'un refroidissement à 10°C/min en DSC, les échantillons sont caractérisés par diffraction des RX à température ambiante. Les diffractogrammes correspondants sont présentés en Figure 36. Quelle que soit l'échantillon considéré, on observe deux anneaux de diffraction relativement uniformes pour des angles $2\theta = 20^\circ$ et 24° environ, caractéristiques de la phase α . Ce résultat montre que le caractère γ -gène des plaquettes d'argile n'est pas aussi systématique que la littérature pourrait le laisser penser.

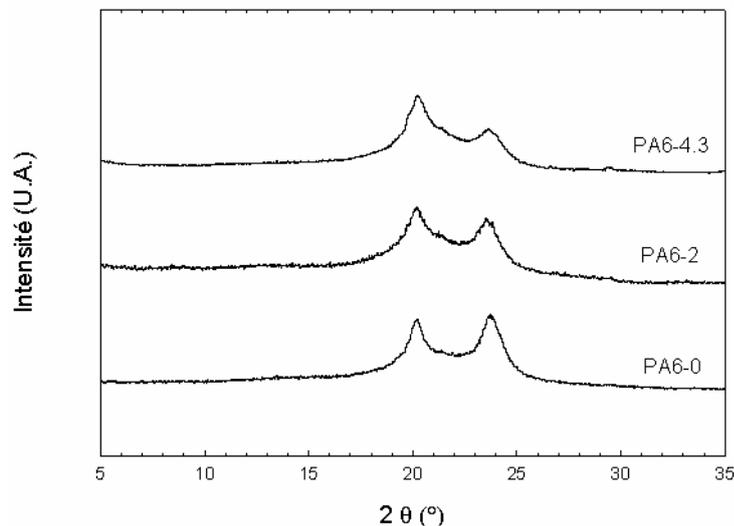


Figure 36. Diffractogrammes des échantillons micro-extrudés refroidis à 10°C/min.

Afin de vérifier que ce résultat n'est pas dicté par le choix de la température du fondu, le PA6-2 micro-extrudé est fondu pendant 5min à 250°C (température plus usuelle dans la littérature) avant d'être refroidi à la vitesse de 10°C/min dans le four de la DSC.

Le diffractogramme de cet échantillon est présenté en Figure 37. La phase α est, dans ces conditions, toujours la phase cristalline majoritaire, ce qui prouve que ce comportement des nanocomposites vis-à-vis de la cristallisation tient essentiellement au passé

thermomécanique de l'échantillon et non pas est au choix de la température du fondu avant refroidissement.

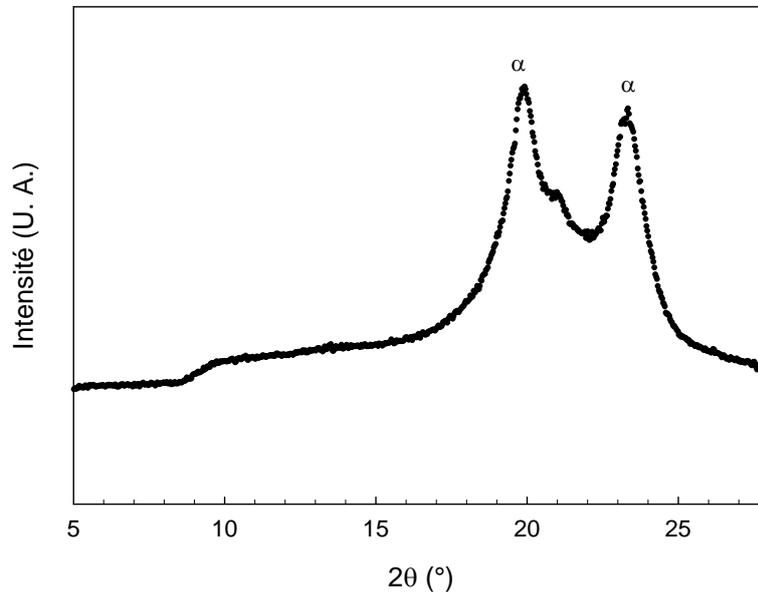


Figure 37. Diffractogramme du PA6-2 fondu pendant 5min à 250°C puis refroidi à 10°C/min.

- Comportement à la fusion

Les échantillons cristallisés par refroidissement à 10°C/min à partir de 310°C sont caractérisés par DSC avec une chauffe à 10°C/min (Figure 38). Quel que soit l'échantillon considéré, l'endotherme de fusion présente un pic vers 220°C et un autre aux alentours de 210°C. Si le pic à 220°C correspond incontestablement à la fusion des cristaux α , en revanche, on pourrait attribuer celui à 210°C à la fusion de cristaux sous forme γ . Or, étant donné que les diffractogrammes de la Figure 36 ne révèlent aucune présence de la phase γ , cet endotherme est issu d'une deuxième population de cristaux α dont la perfection ou l'épaisseur sont moins importantes. Il faut également signaler que ce pic devient de moins en moins prononcé avec la concentration croissante d'argile et que donc cette population de cristaux a tendance à se former en plus faible quantité en présence d'argile.

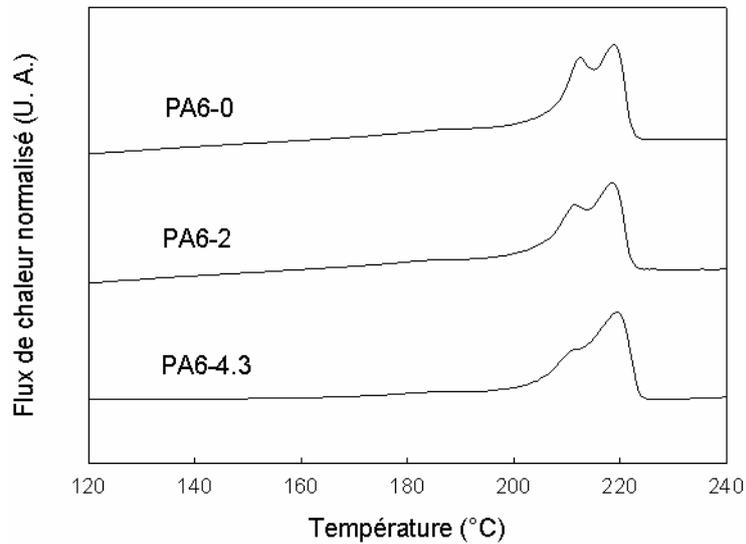


Figure 38. 2^{ndes} chauffes des échantillons micro-extrudés refroidis à 10°C/min. (Endo ↑).

A partir des thermogrammes enregistrés au cours du refroidissement (par exemple, cf. Figure 28), il est possible de déterminer le taux de cristallinité des échantillons refroidis à 10°C/min. Cette mesure pourrait également être réalisée à partir des thermogrammes obtenus au cours de la seconde chauffe, mais dans ce cas, l'endotherme de fusion est beaucoup plus large et la précision des mesures serait ainsi plus faible. Les taux de cristallinité regroupés dans le Tableau 10 sont rapportés à la quantité de PA6 en tenant compte du taux d'argile et en utilisant la valeur de 230 J/g pour l'enthalpie de cristallisation du PA6 100% cristallin compte tenu du fait que tous les échantillons sont sous forme α . Les taux de cristallinité varient de 26 à 28% avec un écart type de 0.3%.

PA6-0	PA6-0.6	PA6-1.1	PA6-1.9	PA6-2.5	PA6-3.4	PA6-4.3
27.3%	26.2%	25.9%	25.9%	27.7%	27.6%	26.8%

Tableau 10. Taux de cristallinité de différents échantillons micro-extrudés déterminés à partir des thermogrammes en refroidissement. Les valeurs sont moyennées sur 5 essais et rapportées pour 100% de PA6.

III.4.2. Cristallisation isotherme

La température de cristallisation mesurée à une vitesse de refroidissement de 10°C/min est d'environ 185°C. Pour réaliser des cristallisations isothermes, il est préférable de choisir une température ni trop proche, ni trop éloignée de cette valeur de manière à réaliser l'opération dans un temps raisonnable et avec une amplitude de signal suffisante. Une température de 203°C a donc été choisie après une série d'essais préliminaires. Les échantillons sont fondus à 310°C pendant 5 min avant de subir un refroidissement très rapide (>100°C/min) jusqu'à 203°C. Les variations du flux de chaleur en fonction du temps sont rapportées sur la Figure 39 et les temps de demi cristallisation en fonction du taux d'argile sont donnés en Figure 40.

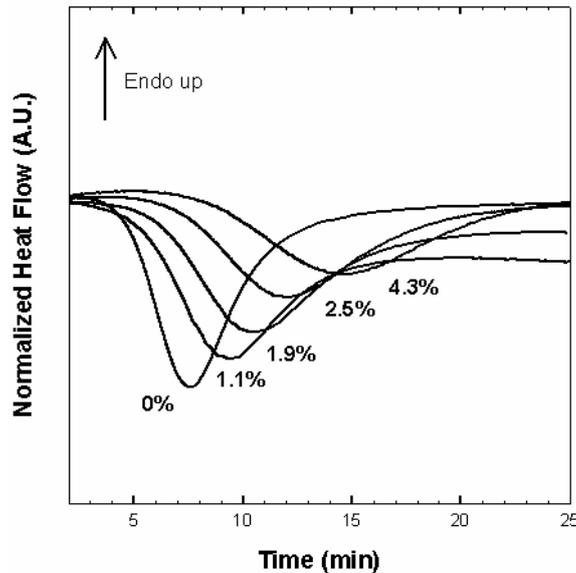


Figure 39. Flux de chaleur en fonction du temps pour le PA6 et ses nanocomposites au cours d'une cristallisation isotherme à 203°C.

Le temps de demi-cristallisation à 203°C est de 8 minutes pour le PA6-0. Ce temps augmente avec le taux d'argile et atteint environ 15 minutes pour le nanocomposite à 4.3% d'argile. Ces données de cristallisation isotherme viennent conforter celles obtenues lors du refroidissement à 10°C/min, à savoir le ralentissement de la cinétique de cristallisation en présence d'argile.

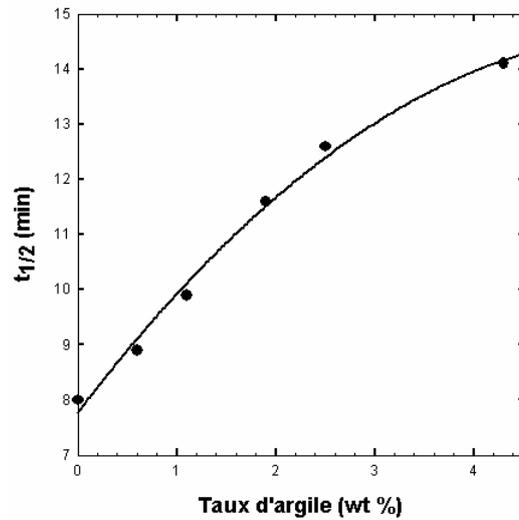


Figure 40. Evolution du temps de demi-cristallisation en fonction du taux d'argile pour une cristallisation isotherme à 203°C.

Après avoir subi une cristallisation isotherme pendant 45min à 203°C, les échantillons sont refroidis rapidement jusqu'à température ambiante. Les diffractogrammes de ces échantillons sont présentés en Figure 41. Comme dans le cas d'une cristallisation par refroidissement à 10°C/min, tous les échantillons cristallisés de façon isotherme à 203°C se présentent sous forme α très majoritaire.

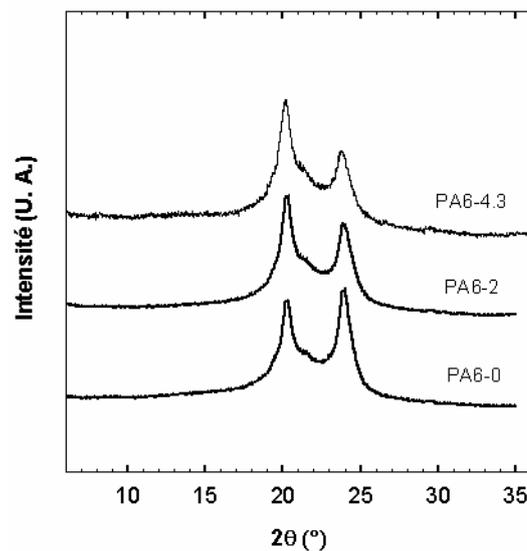


Figure 41. Diffraction des RX à température ambiante des échantillons micro-extrudés cristallisés à 203°C pendant 45min.

III.4.3. Cristallisation par refroidissement rapide

Dans les conditions précédentes, tous les échantillons micro-extrudés à 50rpm cristallisent sous forme α . Nous nous intéressons dans cette partie à la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites dans des conditions de refroidissement rapide. Pour cela, les échantillons micro-extrudés à 50rpm subissent, après un maintien de 5min à 310°C, un refroidissement à la vitesse de 135°C/min (vitesse maximale accessible en DSC). Les résultats de la diffraction des RX à température ambiante de ces échantillons sont présentés en Figure 42 et Figure 43.

Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, le PA6 pur cristallise sous forme α , mais la position de la raie α_2 à 23.3° suggère une cristallisation sous une forme imparfaite. En revanche, l'échantillon nanocomposite à 2% cristallise principalement sous forme γ dans les mêmes conditions.

L'augmentation de la vitesse de refroidissement a donc pour effet de modifier les phases cristallines formées dans le nanocomposite par rapport à la matrice de PA6 seule. Contrairement aux faibles vitesses de refroidissement pour lesquelles la nucléation procède à partir des zones ordonnées générées par le cisaillement dans la micro-extrudeuse, on observe la formation de la phase γ supposée croître à la surface des plaquettes d'argile. Ainsi, pour les grandes vitesses de refroidissement, il semble que la formation de la phase α à partir des zones ordonnées n'a pas le temps de se faire en raison de compétition de cinétiques entre α et γ déjà évoquées précédemment [47]. L'étude de la cristallisation au cours d'un refroidissement encore plus rapide va permettre de renforcer cette interprétation.

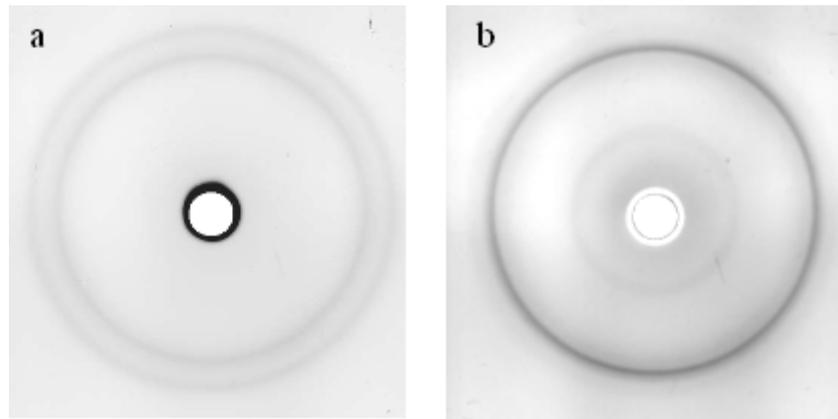


Figure 42. Clichés de diffraction X d'échantillons micro-extrudés refroidis à 135°C/min. a) PA6-0, b) PA6-2.

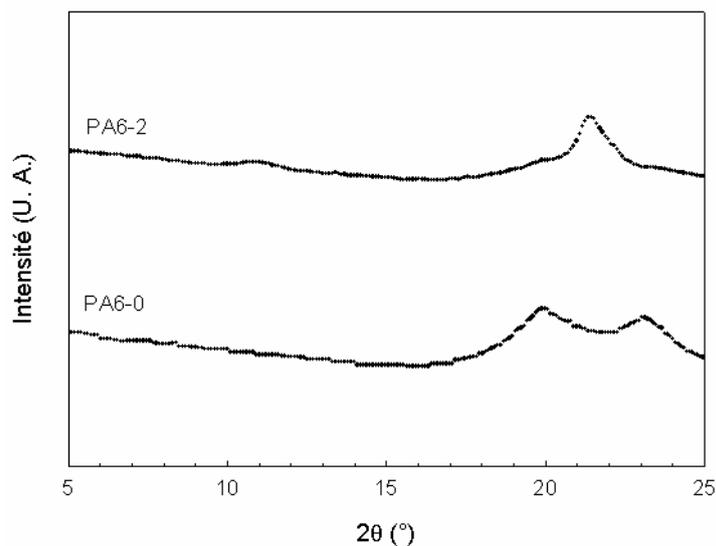


Figure 43. Profil d'intensité des clichés RX de la Figure 42.

Pour obtenir une vitesse de refroidissement encore plus rapide, les échantillons sont chauffés en DSC jusqu'à 310°C sont plongés dans un bain d'isopropanol à 5°C environ. Cette dernière condition de refroidissement sera nommée trempe. Après avoir été trempés dans le bain d'alcool, les échantillons sont rapidement caractérisés par DSC. Les thermogrammes des premières chauffes à 10°C/min sont présentés en Figure 44.

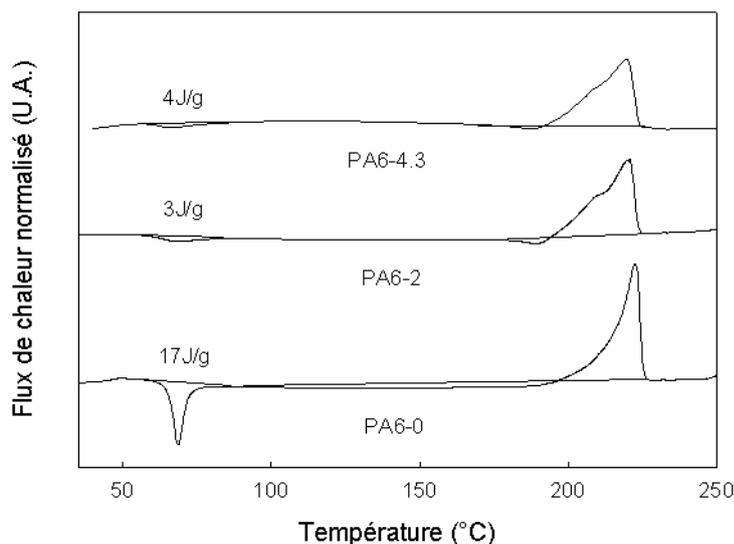


Figure 44. Premières chauffes à 10°C/min des échantillons préalablement trempés dans de l'isopropanol à 5°C. (Endo ↑).

La trempé dans l'alcool impose une vitesse de refroidissement extrêmement rapide estimée à 2 000°C/min. Cette trempé est d'ailleurs suffisamment sévère pour qu'une partie du PA6 ne puisse pas cristalliser lors du refroidissement. Ceci se traduit par l'apparition d'un exotherme de cristallisation froide vers 70°C, après le passage de T_g . Si ce phénomène est très faible dans le cas des nanocomposites, il est très marqué dans le cas du PA6 pur. Dans ces conditions de refroidissement très rapide, les plaquettes d'argile jouent donc un rôle essentiel en permettant au PA6 de cristalliser en quasi-totalité.

Pour les échantillons nanocomposites, la fusion des cristaux est précédée d'un exotherme vers 190°C, alors qu'il n'est pas visible dans le cas du PA6 pur. Ce phénomène déjà abordé dans le chapitre I (§ I.3.2.5) sera examiné plus en détails dans le chapitre IV consacré à l'étude des films de PA6.

A partir de ce traitement thermique, il devient très intéressant de suivre l'évolution des phases cristallines en fonction de la température par diffraction des rayons X. Pour cela, les échantillons trempés sont analysés juste après la trempé puis chauffés en DSC à 10°C/min jusqu'à 100 et 180°C avant d'être refroidis à la même vitesse jusqu'à température ambiante et d'être à nouveau caractérisés par diffraction des rayons X. L'intérêt de réaliser ces chauffes

directement dans le four de la DSC réside dans la maîtrise parfaite de la température maximale atteinte par l'échantillon. La chauffe jusqu'à 100°C permet d'analyser le résultat de la cristallisation froide et la chauffe jusqu'à 180°C de déceler l'éventuelle présence de la phase β , grâce à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ intervenant entre 120 et 180°C (cf. stabilité thermique des phases, § I.3.2.5). Les profils de diffraction RX pour les différents traitements sont regroupés en Figure 45.

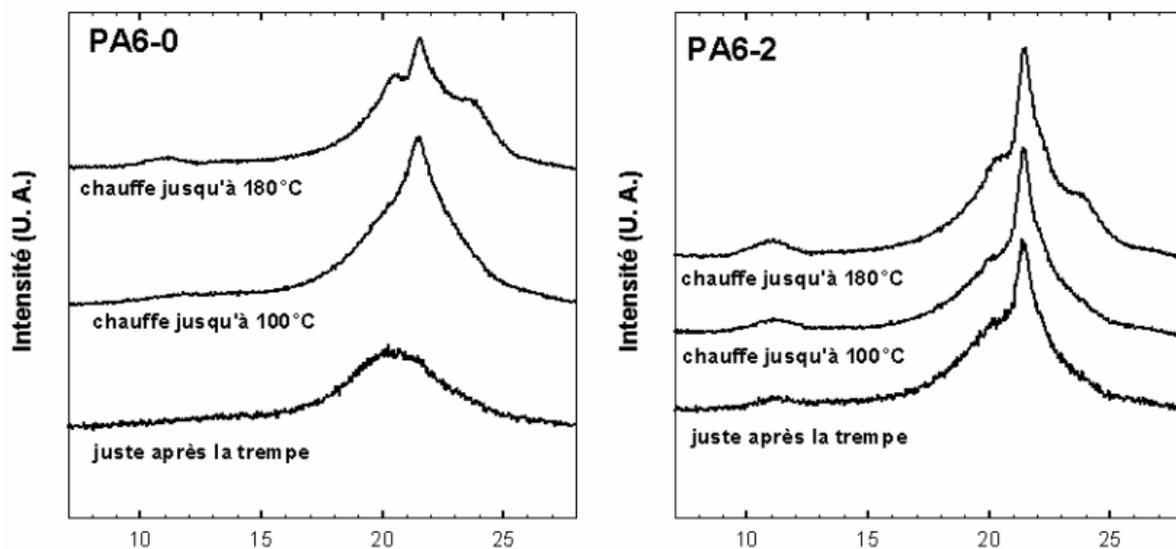


Figure 45. Profil de diffraction RX en fonction de différents traitements thermiques après trempe.

La température de transition vitreuse du PA6 évolue en fonction du pourcentage d'eau absorbée comme nous l'avons vu au chapitre I. Il est donc très important de ne pas exposer trop longtemps les échantillons après la trempe au risque que ces derniers voient leur température de transition vitreuse diminuer jusqu'à la température ambiante, s'exposant ainsi à une possible recristallisation. Les diffractogrammes des échantillons trempés ont été obtenus avec un temps de pose de 4h ce qui explique le bruit de fond assez important. Les échantillons trempés puis chauffés jusqu'à 100 ou 180°C ne craignent plus de cristallisation froide et les diffractogrammes sont enregistrés pendant 24h. Les résultats pour le PA6-4.3 ne sont pas présentés mais sont très voisins de ceux du PA6-2.

PA6-0 :

Juste après la trempe, le diffractogramme comporte un halo centré autour de 21° . Compte tenu de la différence entre le taux de cristallinité de 23% déterminé à partir de l'endotherme de fusion et celui de 9% associé au pic de cristallisation froide, il s'avère que l'échantillon de PA6-0 est partiellement cristallin après la trempe. Etant donné l'absence des raies caractéristiques des phases α ou γ , on peut conclure que la phase cristalline est sous forme β .

Lorsque l'échantillon est chauffé jusqu'à 100°C , on observe l'apparition d'un pic à 21.5° et d'une diffraction faible vers 11.5° caractéristiques de la forme cristalline γ . Le halo caractéristique de l'échantillon trempé est toujours présent et centré autour de 21° . Le fait de chauffer jusqu'à 100°C permet la cristallisation froide des chaînes de PA6 n'ayant pas pu cristalliser au cours de la trempe. Cette cristallisation sous forme γ au cours de la cristallisation froide à 70°C environ n'est pas étonnante puisque cette phase cristalline prédomine sur la phase α aux basses températures de cristallisation [47].

Enfin, une chauffe jusqu'à 180°C fait apparaître deux épaulements à 20 et 24° autour du pic principal de la phase γ . Ces deux épaulements sont caractéristiques de la phase α issue de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Sur le thermogramme du PA6-0 trempé (Figure 44), l'exotherme très étalé dans la plage de température 100 - 180°C témoigne de cette réorganisation cristalline. A noter que la phase γ formée au cours de la cristallisation froide est stable jusqu'à 180°C comme l'indique la présence des deux raies caractéristiques de cette phase. Néanmoins, ces cristaux subissent une transformation sous forme α entre 180 et 220°C puisque seul l'endotherme de fusion caractéristique de la phase α est observable à 220°C sur le PA6-0 trempé de la Figure 44.

PA6-2 et PA6-4.3:

Après la trempe, les nanocomposites sont principalement sous forme γ comme l'attestent les raies à 11 et 21.5° environ. La chauffe jusqu'à 100°C ne modifie quasiment pas les diffractogrammes de ces échantillons. Ceci est tout à fait cohérent avec les thermogrammes des échantillons trempés qui n'indiquent qu'une très faible cristallisation froide. La chauffe jusqu'à 180°C , quant à elle, laisse apparaître deux épaulements

correspondant à la forme α . Il faut noter que la température de 180°C se situe juste avant la zone de température de transformation possible $\gamma \rightarrow \alpha$ (cf. § I.3.2.5). L'apparition de la phase α ne peut donc être due à cette transformation mais doit plutôt résulter d'une transformation $\beta \rightarrow \alpha$, de cristaux β formés au cours de la trempe des nanocomposites. Au niveau des thermogrammes des nanocomposites trempés (Figure 44), on observe la fusion des cristaux γ à 210°C et des cristaux α à 220°C, confirmant la stabilité thermique des cristaux γ formés lors de la trempe dans le cas des nanocomposites.

Ces résultats permettent de déduire les éléments suivants relatifs à la nucléation dans ces échantillons. Le PA6 pur après trempe est sous forme β et une partie n'a pas pu cristalliser au cours du refroidissement. La nucléation a probablement lieu à partir des zones ordonnées, mais la vitesse de refroidissement est telle que les chaînes de PA6 n'ont le temps de cristalliser que sous la forme imparfaite β . Dans les mêmes conditions, les nanocomposites cristallisent sous une forme γ stable. Si la nucléation avait eu lieu à partir des zones ordonnées, ces échantillons présenteraient probablement une cristallisation très imparfaite, comme dans le PA6 pur. Par conséquent, il faut admettre que la cristallisation s'est développée à partir des plaquettes d'argile avec une cinétique très rapide.

III.5. Conclusions concernant la cristallisation du PA6 et de ses nanocomposites

- Influence du passé thermomécanique

Comme déjà présenté dans la partie bibliographique, plusieurs paramètres peuvent affecter la cristallisation du Polyamide 6 et de ses nanocomposites PA6/argile. Parmi ces paramètres, le passé thermomécanique des échantillons est probablement le plus important. Dans ce travail, l'étude de la cristallisation d'échantillons sous forme de granulés tels que reçus et d'échantillons préalablement micro-extrudés à partir de ces granulés a permis de mettre en évidence une différence de comportement remarquable (Tableau 11). Dans le cas du PA6 pur, et dans des conditions de refroidissement lent (10°C/min), on observe une cristallisation du matériau micro-extrudé sous forme α majoritaire alors que le granulé cristallise sous une forme mixte $\alpha + \gamma$. L'échantillon micro-extrudé présente un exotherme de

cristallisation beaucoup plus étroite et située à plus hautes températures que le granulé. Cette différence de comportement révèle que le passage des granules en extrudeuse génère des sites de nucléation. S'agissant des nanocomposites, la cristallisation sous forme γ des granules fait place à la formation d'une phase α majoritaire pour les matériaux micro-extrudés sans que l'exotherme en DSC soit très affecté, tant en termes de position en température ou en termes de profil. On peut donc très logiquement penser que la nucléation dans ces conditions de refroidissement a lieu à partir des zones ordonnées induites par le cisaillement et non plus à partir des plaquettes d'argile.

	granulé de départ	micro-extrudé 5rpm	micro-extrudé 50 rpm
PA6-0	$\alpha + \gamma$ 165°C	α 185°C	α 187°C
PA6-2	γ 180°C	$\alpha + \gamma$ 181°C	α 184°C
PA6-4.3	γ 180°C	α 182.5°C	α 182.5°C

Tableau 11. Effet de l'histoire thermomécanique sur la cristallisation du PA6 (phases cristallines et T_c) et de nanocomposites PA6/argile. Cristallisation au cours d'un refroidissement à 10°C/min.

- Effet du taux de charge

L'influence du taux de charge a été évaluée au cours d'une cristallisation isotherme ou d'un refroidissement lent de 10°C/min sur des échantillons micro-extrudés afin d'imposer un même passé thermomécanique à tous les matériaux (Tableau 12). L'abaissement de la température de cristallisation en condition non isotherme ou l'augmentation du temps de demi cristallisation en condition isotherme prouve que la cinétique de cristallisation est ralentie par la présence de charge et ce d'autant plus que le taux d'argile est élevé. Dans ces conditions de cristallisation, la nucléation est supposée intervenir à partir des zones ordonnées. Le ralentissement de la cinétique globale de cristallisation traduit une réduction de la mobilité des chaînes de PA6 en présence d'argile.

Condition de cristallisation	PA6-0	PA6-2	PA6-4.3	augmentation du taux d'argile	présence d'argile
isotherme 203°C	α	α	α	$\uparrow t_{1/2}$	
refroidissement 10°C/min	α	α	α	$\downarrow T_c$	
refroidissement 135°C/min	α	γ	γ		Effet γ -gène
trempe alcool	β	γ	γ		Effet γ -gène
crist. froide après trempe	18 J/g	3 j/g	4 J/g		$\uparrow \chi_c$ après trempe

Tableau 12. Conséquences de la présence d'argile et de la vitesse de refroidissement sur la cinétique de cristallisation et les phases cristallines dans le cas d'échantillons micro-extrudé 50rpm.

- Effet de la vitesse de refroidissement

Lorsque la vitesse de refroidissement est augmentée à 135°C/min, le PA6 pur cristallise toujours sous forme α alors que le nanocomposite à 2% d'argile cristallise sous forme γ (Figure 42 et Figure 43). On peut supposer qu'une compétition s'établit entre la nucléation à partir des zones ordonnées induites par le cisaillement et la nucléation à partir des plaquettes d'argile. Les refroidissements par trempe permettent d'approfondir l'analyse. Le PA6 pur subit une amorphisation pour une part et cristallise sous forme β pour l'autre part. Les nanocomposites sont sous forme γ et leur taux de cristallinité est optimal. Ces résultats suggèrent que la nucléation à partir des zones ordonnées est préférentielle dans la gamme des hautes températures, donnant lieu à une cristallisation α , alors que celle à partir des plaquettes d'argile l'emporte à plus basses températures, conduisant à la forme cristalline γ .

Les apparentes contradictions observées dans la littérature, concernant notamment l'effet nucléant et γ -gène de l'argile dans les nanocomposites à base de PA6, semblent provenir en fait essentiellement de la préparation des échantillons. Comme nous venons de le voir, l'histoire thermomécanique des échantillons ne peut être supprimée par un maintien de plusieurs minutes à l'état fondu, et ce passé thermomécanique a un effet très important sur la cinétique de cristallisation et sur les phases cristallines du PA6 et de ses nanocomposites. En effet, le cisaillement imposé aux chaînes lors de l'étape d'extrusion génère un ordre local susceptible de produire des sites de nucléation lors de la cristallisation. On assiste alors à une compétition entre la nucléation à partir de ces zones ordonnées de la matrice et la nucléation à la surface des plaquettes d'argile. L'issue de cette compétition dépend à la fois des conditions de refroidissement et du taux de cisaillement, donc indirectement du taux d'argile. Le rôle de la nature du renfort plaquettaire n'a pas été étudié dans ce travail, mais il est très probable que celle-ci influence également la cristallisation de ces systèmes.

Chapitre IV

**Relation structure-propriétés
de films de PA6 et PA6/argile**

IV. Relation structure-propriétés des films de PA6 et PA6/argile

IV.1. Fabrication des films par extrusion gonflage

IV.1.1. Conditions de mise en oeuvre

Les films de PA6 (PA6-0) et de son nanocomposite à 2% (PA6-2) ont été obtenus par extrusion gonflage sur une ligne de coextrusion. Pour assurer la stabilité de la bulle, les films sont dans une première étape élaborés sous forme d'un tricouche où le Polyamide est positionné en sandwich entre deux couches de Polyéthylène. Dans une seconde étape, les extrudeuses d'alimentation en PE sont arrêtées afin d'obtenir les films de Polyamide seul avec les paramètres de mise en oeuvre souhaités.

La Figure 46 définit les directions principales du film, à savoir le sens machine (MD), le sens transversal ou circonférentiel (TD) et le sens de l'épaisseur dit sens normal (ND) utile à la caractérisation structurale.

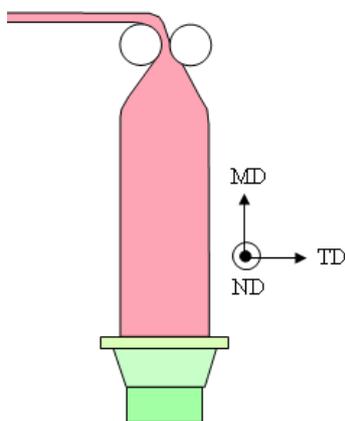


Figure 46. Définitions des directions principales des films obtenus par extrusion gonflage.

Le profil de température de l'extrudeuse de PA6 est de 200-275-270-260°C, de la zone d'introduction de la matière à l'extrémité de l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse se trouvent deux colliers et la filière dont la température est de 250°C. Cette température correspond donc à la température d'extrusion. L'épaisseur souhaitée des films est de 100µm

avec un taux de gonflage de 2. Pour cela, il faut ajuster la vitesse de rotation des vis et la vitesse de tirage du film.

Pour un taux de gonflage de 2, un diamètre de la filière de 120 mm, et d'après l'équation (4), la demi circonférence de la bulle vaut $L = \frac{\pi * D_0 * T_g}{2} = 377\text{mm}$. La vitesse des vis est fixée à 70 rpm pour atteindre le débit le plus important sans dépasser le couple machine maximum. Dans ce cas, le débit obtenu est d'environ 1.8 kg.h^{-1} .

A partir de l'équation (7), $Q(\text{kg} / \text{h}) = 12.10^{-5} * L(\text{mm}) * e(\mu\text{m}) * Vt(\text{m} / \text{min}) * \rho(\text{g} / \text{cm}^3)$, et sachant que la masse volumique du PA6 est de 1.14 g.cm^{-3} , la vitesse de tirage doit être de 3.5 m.min^{-1} .

A partir de l'équation (8) et sachant que les masses volumiques du PA6 sont de 1.14 g/cm^3 et de 0.98 g/cm^3 à 23°C et 250°C respectivement [27], le taux de tirage est alors de 3.4.

Enfin, la bulle est refroidie au moyen d'un ventilateur soufflant de l'air dont la température est régulée à 15°C . Les hauteurs de cristallisation sont voisines et de l'ordre de 220mm pour le PA6 et son nanocomposite.

IV.1.2. Préparation des phases pures

La quantification des phases cristallines du PA6 par spectroscopie IR a été développée par Persyn [59]. Cette technique consiste à extrapoler le spectre d'un échantillon par une combinaison linéaire des spectres des phases pures. Afin de voir si ce procédé est également applicable dans le cas de PA6 nanocomposite, nous souhaitons préparer des films sous forme cristalline majoritaire α et γ . Pour cela, les films obtenus par extrusion gonflage sont plongés dans un autoclave rempli d'eau distillée puis placé dans un four à 150°C pendant 1h. Cette préparation permet normalement d'obtenir des films cristallisés sous forme α [30]. Pour générer majoritairement la phase γ , les films sont soumis au traitement chimique réversible décrit par Arimoto [31]. Les films sont plongés durant 2 jours dans une solution aqueuse contenant $0.2\text{M I}_2 / 0.4\text{M KI}$. Afin de régénérer le PA6, ce qui consiste à extraire l'iode des échantillons, ces derniers sont plongés dans une solution aqueuse de 0.5M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à

nouveau pendant 2 jours. Enfin, les films sont rincés dans un bain d'eau désionisée pendant deux jours supplémentaires.

IV.2. Caractérisation structurale et morphologique

IV.2.1. Etude des phases pures

IV.2.1.1. Analyse thermique des phases pures

Les films de PA6-0 et de PA6-2 ayant subi le traitement en autoclave ou le traitement à l'iode sont tout d'abord caractérisés par DSC. La Figure 47 présente la première chauffe des différents échantillons.

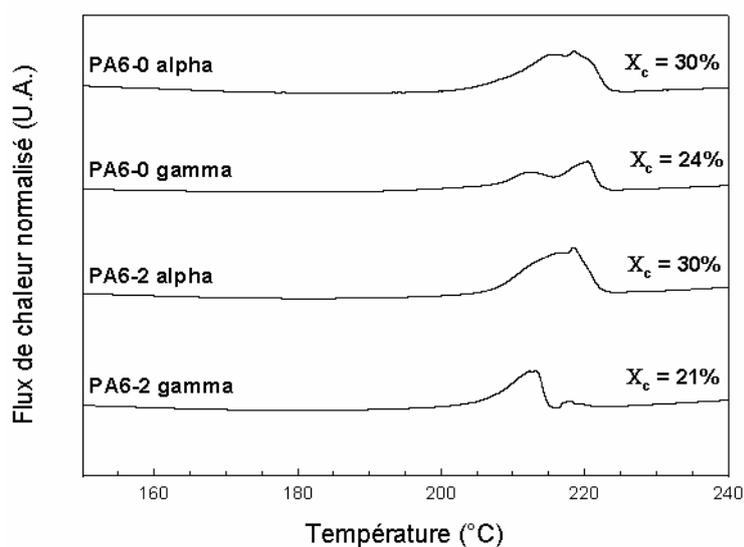


Figure 47. Thermogrammes des premières chauffes des phases pures majoritaires a et g du PA6-0 et du PA6-2. (Endo ↑).

Les phases pures α des deux types de matériaux se caractérisent par un large endotherme de fusion présentant un pic à 218°C. La phase pure γ du PA6-2 donne un endotherme de fusion autour de 212°C environ qui correspond bien à la fusion des cristaux γ . Par contre, dans le cas du PA6-0, il y a deux endothermes à 212 et 218°C. Le premier correspond bien évidemment à la fusion des cristaux γ . Le second peut être attribué soit à la

fusion de cristaux α qui n'auraient pas été transformés par le traitement à l'iode, ou bien à la présence de cristaux α plus stables qui auraient pu se former lors de la chauffe après la fusion des cristaux γ . Il est donc nécessaire de vérifier par IR ou par diffraction des rayons X les phases cristallines présentes après chacun des traitements.

Concernant les taux de cristallinité obtenus par chaque procédé, il apparaît que les échantillons de PA6-0 et de PA6-2 sous forme α possèdent un taux de cristallinité proche de 30%, alors que pour les échantillons sous forme γ , ce taux est de 21-24%.

IV.2.1.2. Spectroscopie IR des phases pures

Les films constitués des phases pures sont caractérisés par spectroscopie Infrarouge. Les spectres sont présentés à la Figure 48

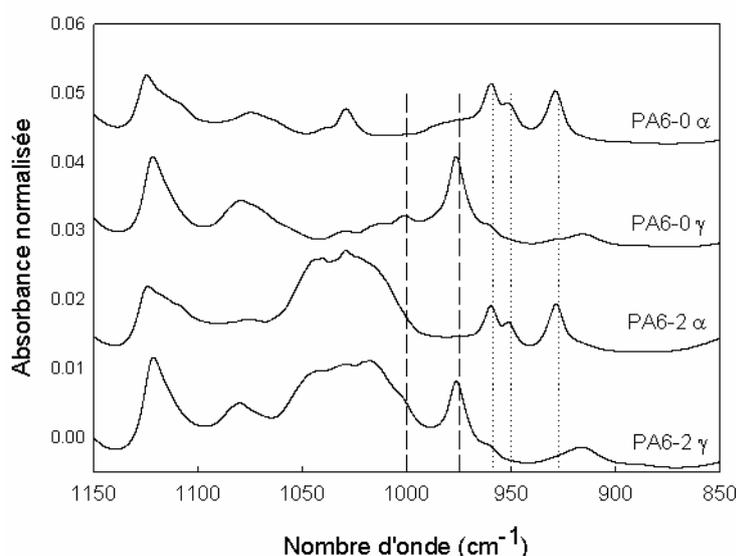


Figure 48. Spectres IR des films composés des phases pures pour les échantillons de PA6-0 et PA6-2.

L'absorbance a été normalisée par l'épaisseur du film. Les spectres sont déplacés pour éviter toute superposition. Il est rappelé que la phase α se caractérise par des bandes d'absorption à 959, 950 et 927 cm^{-1} , alors que la phase γ possède des bandes à 1000 et 975 cm^{-1} [59]. Il apparaît que l'argile possède une large bande d'absorption entre 1000 et 1050 cm^{-1} .

Les échantillons obtenus par le traitement à l'autoclave présentent bien les bandes caractéristiques de la phase α et l'absence des bandes de la phase γ . Ce procédé a donc été efficace et le large endotherme visible sur les thermogrammes des phases pures correspond donc à la fusion de cristaux α ayant des degrés de perfection différents.

Concernant le traitement à l'iode, là encore ce traitement est efficace. Les échantillons de PA6-0 et PA6-2 sont principalement sous forme γ . L'absence de bandes caractéristiques de la phase α pour le PA6-0 indique que l'endotherme situé à 218°C sur la Figure 47 correspond à la fusion de cristaux α issus de la transformation partielle $\gamma \rightarrow \alpha$ [30].

IV.2.1.3. Etude des phases pures par RMN

Les spectres RMN du Carbone 13 ont été réalisés sur des films de PA6-0 contenant majoritairement les phases pures α et γ (Figure 49). Il apparaît que les raies situées à 43 et 25.7 ppm sont présentes dans le cas de la phase α et quasiment inexistantes dans le cas de la phase majoritaire γ . De même, les raies situées à 39.4 et 33.5 ppm sont détectables dans le cas de la phase γ et absentes pour la phase α .

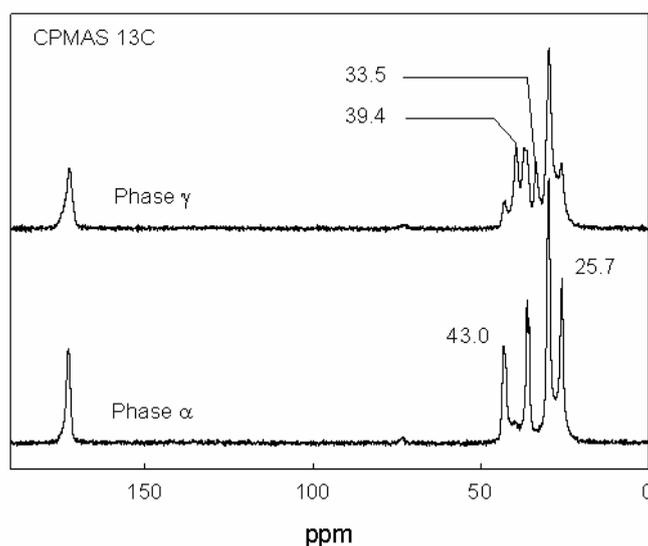


Figure 49. Spectres ^{13}C des phases pures majoritaires α et γ .

La même expérience pour l'Azote 15 est présentée en Figure 50. Là encore, il apparaît clairement que la raie à 83.7 ppm est typique de la phase α alors que la phase γ est caractérisée par la raie à 88.8 ppm. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Mathias et al. [119] qui associent la raie à 84.9 ppm à la phase α alors que la raie à 89.3 ppm correspond à la phase γ . Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 13.

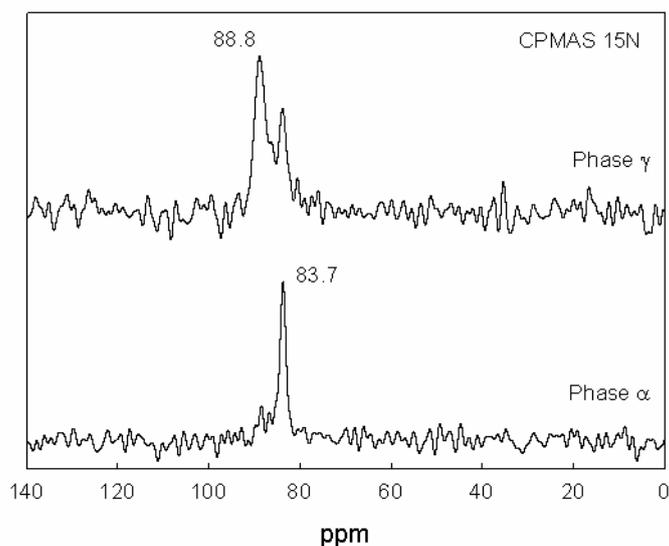


Figure 50. Spectres ^{15}N des phases pures majoritaires α et γ .

ppm	Phase α	Phase γ
^{13}C	43	39.4
	25.7	33.5
^{15}N	83.7	88.8

Tableau 13. Déplacements chimiques associés aux phases α et γ en fonction de l'élément considéré.

IV.2.1.4. Conclusions concernant les phases pures

Nous venons de voir que le procédé par autoclave pour obtenir majoritairement la phase α et le traitement à l'iode pour la phase γ sont applicables dans le cas de

nanocomposites à base de PA6. La présence d'argile empêche cependant d'utiliser le principe d'une combinaison linéaire des spectres IR des phases pures en raison de la large bande d'absorption de l'argile entre 1000 et 1050 cm^{-1} . Un autre élément néfaste à l'application de cette méthode est la différence de taux de cristallinité entre les échantillons sous forme α et sous forme γ qui ne permet pas de considérer comme une constante la contribution de la phase amorphe. Enfin, les spectres RMN du Carbone 13 et de l'Azote 15 constituent des sondes pertinentes des phases cristallines du PA6. La technique retenue de polarisation croisée ne permet pas de réaliser une analyse quantitative de ces phases cristallines

IV.2.2. Etude des films extrudés

IV.2.2.1. Analyse enthalpique différentielle

Les films obtenus par extrusion gonflage sont caractérisés par DSC. La Figure 51 présente les premières chauffes de chaque matériau.

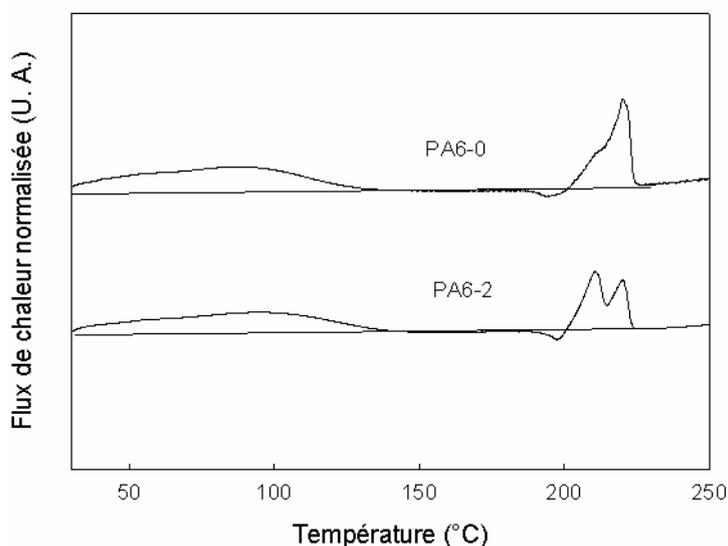


Figure 51. Thermogrammes DSC des premières chauffes à 10°C/min des films obtenus par extrusion gonflage. En haut PA6-0, en bas PA6-2. (Endo \uparrow).

Le PA6 et son nanocomposite à 2% ont des éléments en commun. Tout d'abord, les deux échantillons laissent apparaître un large endotherme entre 30 et 120°C. Comme les

échantillons n'ont pas été préalablement séchés, cet endotherme est attribué au départ d'eau contenu dans les échantillons. D'ailleurs, la plage de température trouvée ici correspond à celle indiquée par Persyn [59] dans le cas du PA6.

Concernant les phases cristallines, l'endotherme de fusion du film de PA6-0 possède un épaulement à 212°C et un pic bien marqué à 220°C. Comme nous l'avons vu précédemment, ces deux températures peuvent correspondre à la fusion des cristaux γ suivie par celle des cristaux α , ou alors à la fusion de deux populations de cristaux α . Seule une technique de caractérisation structurale peut permettre d'en savoir plus. Le film de PA6-2 indique clairement deux pics à 212 et 220°C. Là encore, la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR ou la RMN du solide permettront de définir si les cristaux sont sous formes α et γ ou bien si la forme α est apparue au cours de la chauffe comme c'est parfois le cas.

Ensuite en intégrant l'aire sous l'endotherme de fusion, il est possible de déterminer le taux de cristallinité de chaque échantillon. Cependant, se pose la question du choix de l'enthalpie de fusion du 100% cristallin. Nous verrons dès le paragraphe suivant que le film de PA6-2 est majoritairement sous forme γ , ce qui donne un taux de cristallinité de 26%. Le film de PA6-0 présente une structure cristalline constituée d'un mélange de cristaux α et γ . En prenant le cas intermédiaire pour lequel ces cristaux sont en quantité équivalente et en choisissant ainsi $\Delta H_f^0 = 210$ J/g, le taux de cristallinité du film de PA6-0 est de 27%. En tenant compte des phases cristallines présentes pour le calcul du taux de cristallinité, il apparaît que les deux films ont une quantité de cristaux équivalente. Dans la littérature, les auteurs ne font pas cette distinction et indiquent que le nanocomposite est moins cristallin que le PA6 pur [39, 56, 69].

Enfin, les deux films présentent un exotherme situé quelques degrés avant la fusion des cristaux. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, cet exotherme n'est pas encore clairement identifié. Nous allons tenter de prendre position par rapport à ce problème. Pour cela, le film de PA6-2 est chauffé dans le four de la DSC à 10°C/min jusqu'à 180°C (température se situant quelques degrés avant l'exotherme) ou jusqu'à 200°C (température correspondant à la fin de l'exotherme), puis est refroidi rapidement jusqu'à température ambiante. Le fait de prendre le cliché après une chauffe à 180°C permet de s'affranchir d'une éventuelle transition β - α qui peut se produire pour des températures comprises entre 120 et

180°C. Ces échantillons sont ensuite caractérisés par diffraction des RX aux grands angles à la Figure 52 afin de voir si un changement de structure cristalline s'est produit au cours du passage de 180 à 200°C.

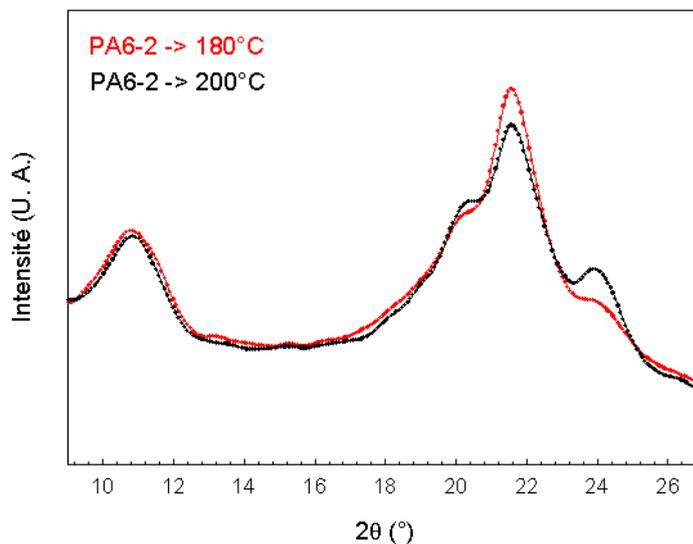


Figure 52. Diffractogrammes à température ambiante des films de PA6-2 chauffés préalablement jusqu'à 180 et 200°C.

Lorsque le film de PA6-2 est chauffé jusqu'à 180°C, celui-ci est majoritairement sous forme γ (présence des raies caractéristiques à 10.5 et 21.5° environ). Quelques cristaux α doivent également être présents puisqu'il existe deux épaulements à 20 et 24°. Maintenant, lorsque le film de PA6-2 est chauffé au-delà de l'exotherme (200°C), celui-ci est toujours majoritairement sous forme γ , mais les raies correspondant à la phase α sont cette fois-ci plus marquées, notamment celle à 24°. Cette expérience permet donc de mettre en évidence que l'exotherme sub-Tf s'accompagne de la formation de cristaux α et n'est donc pas issu d'un relâchement de contraintes internes comme certains auteurs ont pu le suggérer dans d'autres conditions.

IV.2.2.2. Structure cristalline et texturation

Les phases cristallines des films sont caractérisées par diffraction des rayons X aux grands angles dans les trois directions. Les clichés du PA6-0 sont présentés à la Figure 53.

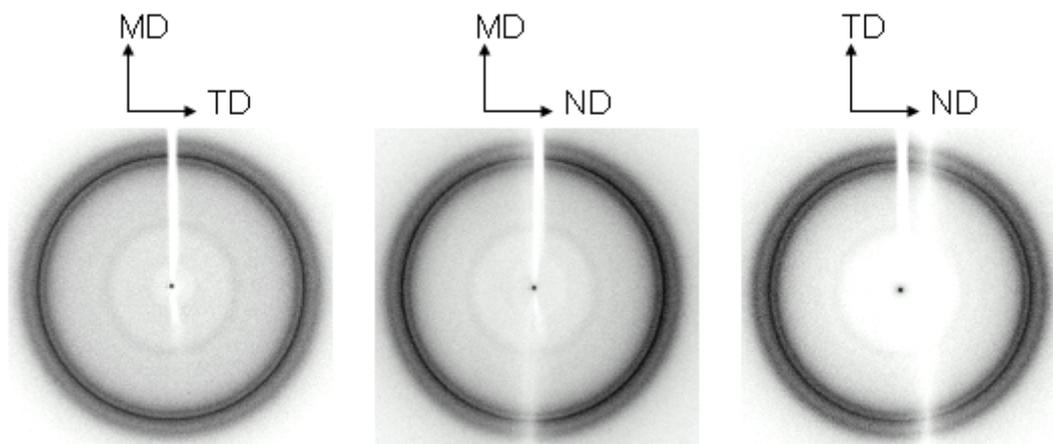


Figure 53. Clichés de diffraction des Rayons X du film de PA6-0 dans les trois directions².

Tout d'abord, l'intensité des anneaux est relativement identique dans toutes les directions et semblable d'un cliché à l'autre, indiquant qu'il n'y a pas de texturation cristalline.

Concernant les phases cristallines, ces clichés indiquent la présence des phases α et γ . Pour vérifier l'accord entre ces observations et les résultats du chapitre III, il est nécessaire d'estimer la vitesse de refroidissement au cours de l'élaboration de ces films. En première approximation, on peut retenir une température d'extrusion de 250°C, une température de cristallisation de l'ordre de 180°C, une hauteur de cristallisation de 220mm et une vitesse du film comprise entre 1m/min (vitesse de la matière en sortie de filière) et 3.5m/min (vitesse de tirage). Ainsi, la vitesse de refroidissement entre la filière et la cristallisation est de l'ordre de 500-600°C/min, ce qui représente une vitesse de refroidissement bien supérieure à 135°C/min mais tout de même inférieure à la celle obtenue au cours de la trempe dans l'alcool (>1800°C/min). Le Tableau 14 précise les phases cristallines formées en fonction de la vitesse de refroidissement.

² MD : Sens Machine ; TD : Sens Transversal, ND : Sens Normal. (cf. Figure 46).

	Vitesse de refroidissement croissante		
	135°C/min	films extrusion-gonflage	trempe alcool
PA6-0	α	$\alpha + \gamma$	β
PA6-2	γ	γ	$\gamma + \beta$

Tableau 14. Bilan des phases cristallines formées pour le PA6 et son nanocomposite à 2% en fonction des vitesses de refroidissement.

Pour les plus faibles vitesses de refroidissement, le PA6 pur cristallise sous la forme la plus stable thermodynamiquement, la phase α . Lorsque la vitesse augmente, la cristallisation sous forme α laisse progressivement la place à la formation de cristaux γ , puis lorsque la vitesse est vraiment trop élevée, le PA6 est amorphisé et cristallise sous la forme instable β . Augmenter la vitesse de refroidissement revient à cristalliser à plus basse température. Les phases cristallines observées dans le cas du PA6-0 sont donc en accord avec les observations de Kyotani et al. [47].

Les mêmes clichés sont présentés en Figure 54 dans le cas du film nanocomposite.

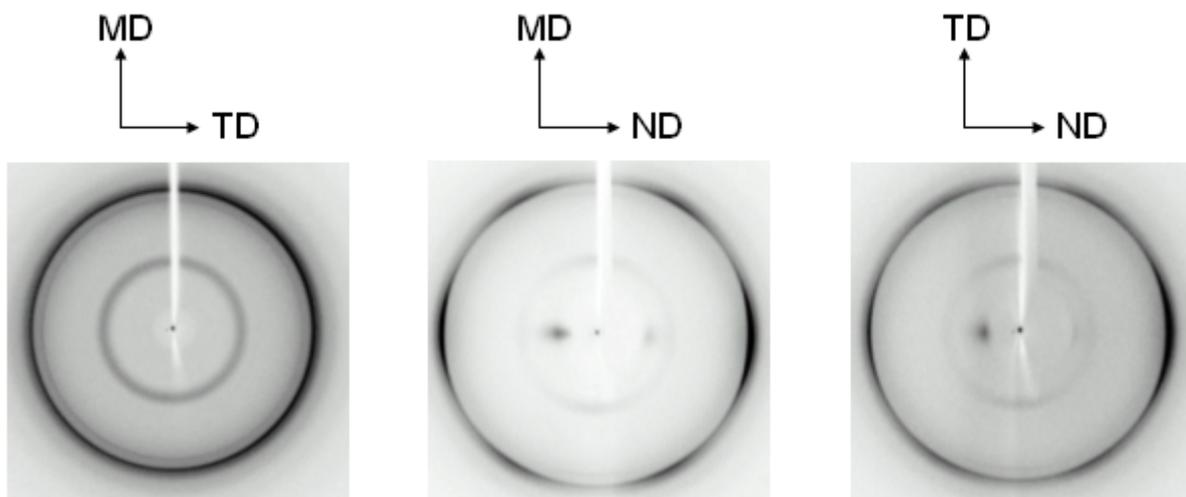


Figure 54. Clichés de diffraction des Rayons X des films de PA6-2 dans les trois directions.

Le cliché pris de face dans le plan Machine-Transversal indique clairement une cristallisation des films nanocomposites sous forme γ majoritaire sans texturation cristalline. Une certaine quantité de cristaux α peut également être décelée, notamment par la présence d'un anneau peu intense à 20° . Sur les deux autres clichés pris par la tranche apparaissent des éléments totalement différents. Les anneaux γ ne sont plus uniformes dans le plan et il faut noter l'apparition de taches de diffraction aux petits angles correspondant à la diffraction des tactoïdes d'argile. Ces taches ne sont pas tout à fait symétriques du point de vue intensité en raison de la difficulté à faire passer le faisceau X parallèlement à l'épaisseur du film. Des profils d'intensité ont pu être obtenus au moyen du logiciel Image J[®]. La Figure 55 représente le profil d'intensité dans le plan MD-ND du cliché du film de PA6-2 pris selon différents angles par rapport à l'équateur.

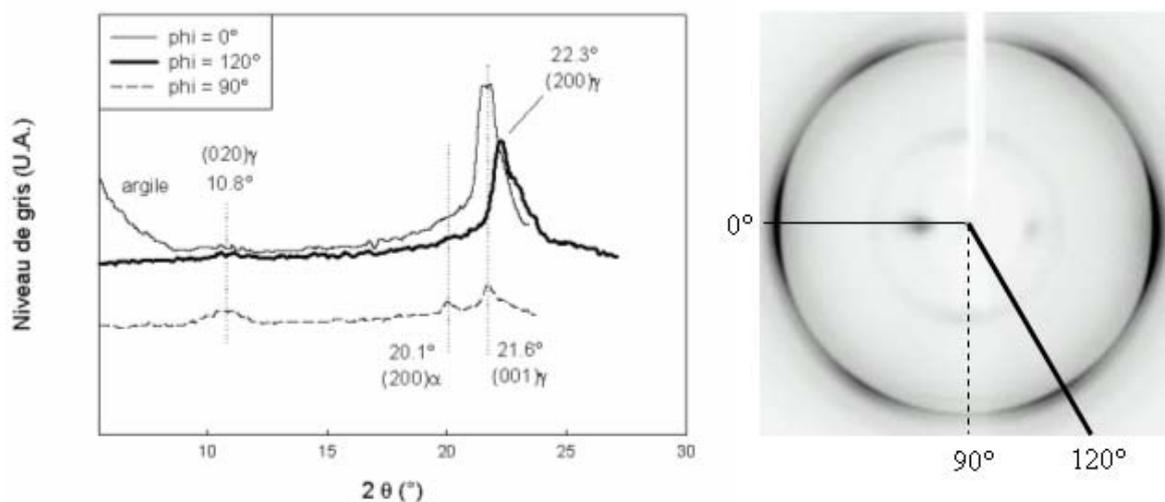


Figure 55. Profil d'intensité du film de PA6-2 pris dans le plan MD-ND le long de l'équateur (0°), le long du pôle (90°) et à 120° par rapport à l'équateur.

La gamme de mesure en 2θ ne peut être inférieure à 5° en raison de la présence du puits pour stopper le faisceau direct. Le profil d'intensité le long de l'équateur présente une contribution de la diffraction due aux plaquettes pour des angles inférieurs à 8° . Cette direction étant la seule à diffracter, cela implique que l'argile est principalement organisée parallèlement à l'épaisseur du film. Toujours sur le profil d'intensité le long de l'équateur, on

observe un pic de diffraction à 21.6° correspondant à la diffraction des plans (001) de la phase γ .

Le long du pôle apparaît une diffraction à 10.8° et une raie plus large centrée autour de 22° correspondant à la phase γ . A noter également la présence d'un pic à 20° associé à la présence en faible quantité de la phase α .

Enfin, à 120° , la raie correspondant aux plans (200) de la phase γ est légèrement décalée par rapport à celle observée le long de l'équateur. Si l'on se réfère à la Figure 10 donnant la représentation de la structure γ proposée par Arimoto, les plans (001) correspondent à l'axe des chaînes et les plans (020) aux plans contenant les liaisons hydrogène. Ceci signifie que les chaînes sont parallèles aux plaquettes d'argile. Ce résultat est conforme au modèle proposé par Maiti (Figure 13), à savoir que les chaînes constituant la phase γ ont tendance à se coucher sur les plaquettes pour des raisons de minimisation d'énergie. Il n'est pas surprenant alors de retrouver un angle de 120° pour les plans (200) par rapport aux plans (001) puisque cet angle correspond tout simplement à l'angle entre les vecteurs a et c de la maille cristalline de la phase γ .

Afin de détecter la présence de la phase mésomorphe β qui ne peut être directement identifiable par diffraction des rayons X, les films sont recuits pendant 15 min à 150°C ³. Les résultats de diffraction X à température ambiante dans le plan MD-TD sur les films recuits sont présentés à la Figure 56 et comparés aux profils de diffraction des films avant recuit. Les intensités sont normalisées par la hauteur de la raie principale γ qui ne subit pas de modification au cours du recuit. Les raies caractéristiques de la phase α ne semblent pas être modifiées par une éventuelle transformation $\beta \rightarrow \alpha$, ce qui laisse supposer que les films ne contiennent pas ou très peu de phase β .

³ Le recuit est réalisé à 150°C au lieu de 180°C pour ne pas être confronté à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ issue de l'exotherme sub- T_f .

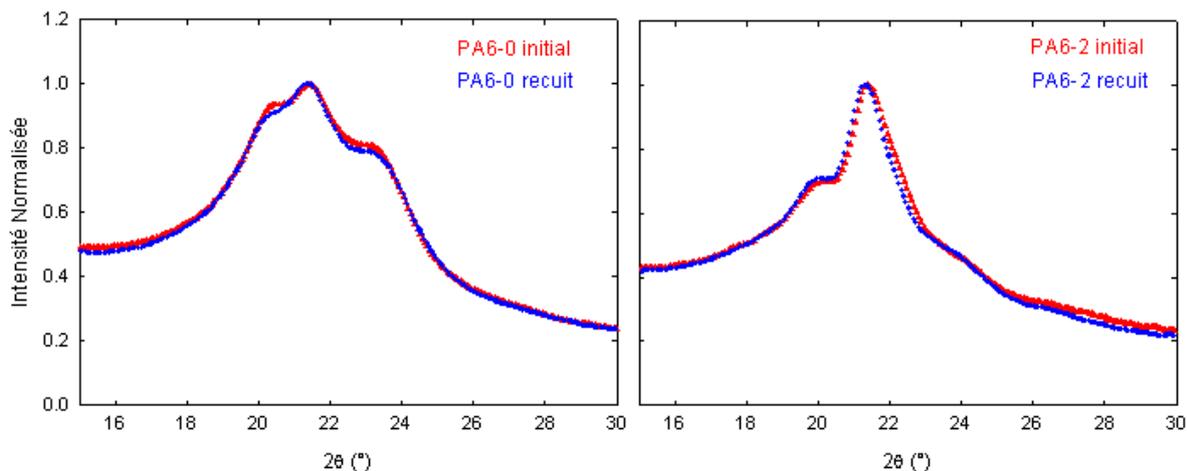


Figure 56. Comparaison des profils d'intensité des films avant et après un recuit de 15min à 150°C. Les intensités sont normalisées par la hauteur de la raie principale γ .

IV.2.2.3. Caractérisation par RMN haute résolution à l'état solide

A partir des phases pures, il est possible d'identifier les phases cristallines α et γ par les spectres du Carbone 13 ou de l'Azote 15. Pour confirmer les résultats de diffraction, les films de PA6-0 et de PA6-2 ont été caractérisés par RMN du ^{15}N (Figure 57). Dans le cas du PA6-0, les raies situées à 84 et 87 ppm environ permettent d'identifier la présence des phases α et γ . Ce résultat est également vérifié avec le Carbone 13 (non présenté ici) par la présence des raies caractéristiques de ces phases à 43 et 25 ppm pour la phase α et à 39 et 33 ppm pour la phase γ . Dans le cas du PA6-2, la présence majoritaire de la phase γ est justifiée par la raie à 88 ppm environ. La phase α est très minoritaire comme l'indique l'épaule à 83 ppm.

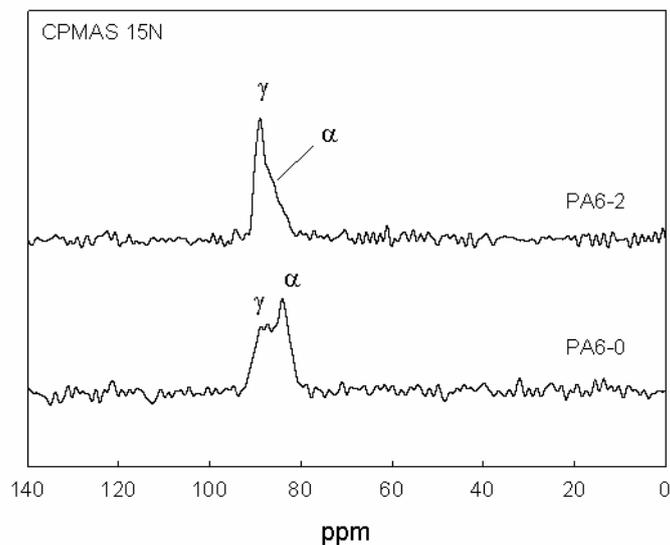


Figure 57. Spectres ^{15}N des films de PA6-0 et PA6-2.

Comme pour les granulés ou les échantillons micro-extrudés, les films ont également été caractérisés par RMN du proton afin de calculer le facteur de dispersion de l'argile et l'homogénéité de la dispersion du film nanocomposite. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les autres types de matériau avec $f = 0.35$ et $\varepsilon = 95\%$. Les mêmes conclusions peuvent ainsi être tirées, à savoir que le film nanocomposite est partiellement exfolié et intercalé avec la présence probable de petits tactoïdes.

IV.2.2.4. Spectroscopie Infra-Rouge

Afin de confirmer les phases cristallines identifiées par diffraction des rayons X ou par RMN du solide, les films sont étudiés par FTIR avec le faisceau traversant l'épaisseur des films. Les spectres présentés à la Figure 58 sont normalisés par l'épaisseur de l'échantillon.

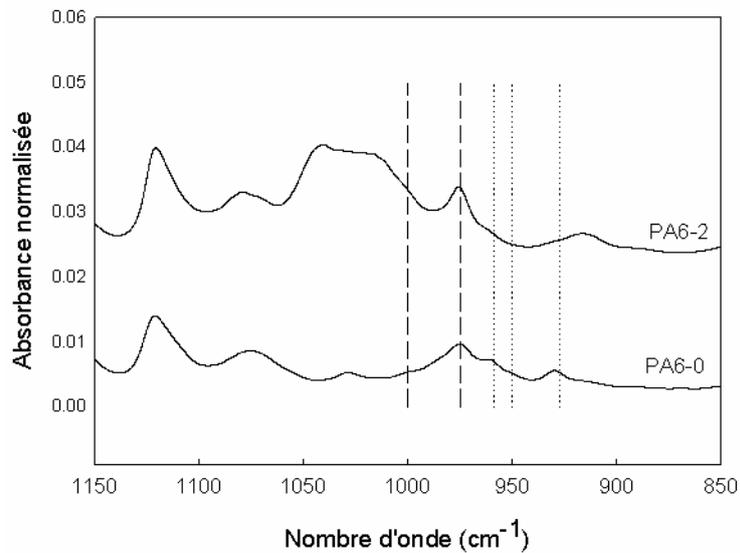


Figure 58. Spectres IR des films de PA6-0 et PA6-2 normalisés par l'épaisseur de l'échantillon.

Le film de PA6 pur présente les bandes caractéristiques des phases α et γ . Le nanocomposite à 2% possède bien la bande caractéristique de la phase γ à 975 cm^{-1} (celle à 1000 cm^{-1} est masquée par l'absorption de l'argile). Par contre, il n'y a aucune bande d'absorption correspondant à la phase α .

L'identification des phases cristallines par ces trois techniques s'avère très cohérente. A savoir que le film de PA6-0 est sous forme α et γ alors que le film de PA6-2 est majoritairement sous forme γ . Enfin, la phase β est quasi-inexistante dans les deux matériaux.

IV.2.2.5. Etude microstructurale

Le film de PA6-2 a été enrobé, puis une fine coupe a été obtenue par ultra-microtomie à froid. La Figure 59 présente le cliché MET de cette coupe. Ce cliché semble indiquer que les plaquettes ont une direction privilégiée. En effet, elles apparaissent perpendiculaires au sens normal du film, ce qui veut dire que les plaquettes d'argile, de par le procédé de mise en forme utilisé ici, sont parallèles dans l'épaisseur du film. Ce résultat était déjà visible sur les clichés RX de la Figure 54 et déjà vu dans la littérature sur des films de $60\text{ }\mu\text{m}$ extrudés par filière plate [68], mais également en peau sur des éprouvettes injectées [65, 66].

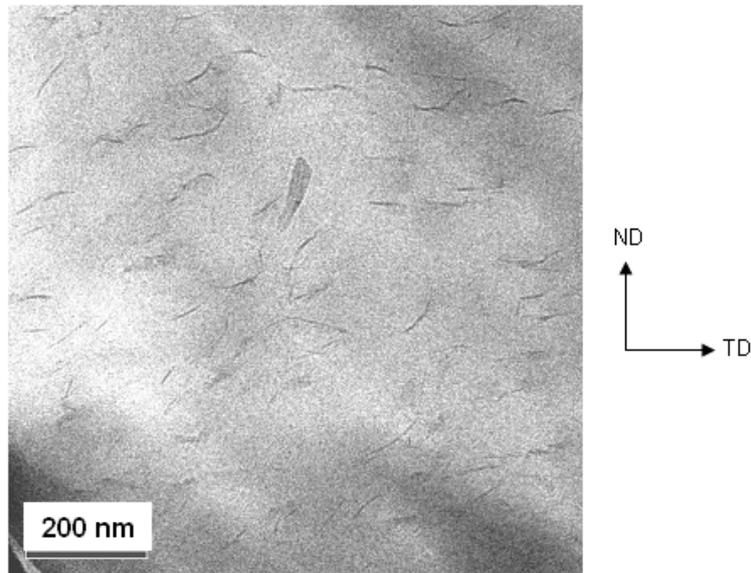


Figure 59. Cliché MET du film de PA6-2. TD = direction transversale, ND = direction normale.

Des mesures des temps de relaxation T_{1H} des films ont été réalisées et comparées avec les valeurs obtenues pour les granulés afin de savoir si, comme pour les échantillons micro-extrudés, l'argile est mieux dispersée après transformation par extrusion gonflage. Ces derniers sont de 1.96 s pour le film de PA6-0 (granulé de PA6-0 = 2.17 s) et de 1.22 s pour le film de PA6-2 (granulé PA6-2 = 1.40 s). La comparaison des évolutions relatives des valeurs de T_1 avant et après extrusion ne permet pas d'affirmer que l'argile est mieux dispersée dans le film. La différence de temps de séjour dans l'extrudeuse entre la micro-extrudeuse et l'extrudeuse industrielle utilisée pour la fabrication des films (10min et 2-3min respectivement) est probablement la raison principale pour expliquer cette différence.

IV.3. Propriétés des films

IV.3.1. Conditionnements

Les polyamides et plus particulièrement le PA6 sont très sensibles à l'humidité et l'absorption d'eau peut aller jusqu'à environ 10% pour un conditionnement en atmosphère à 100%HR. La température de transition vitreuse peut alors varier de 60°C pour un échantillon sec à -10°C pour un PA6 contenant 10% d'eau. Les conditions de stockage des échantillons

ont alors de grandes conséquences sur les propriétés mécaniques notamment. Deux types de conditionnement ont été réalisés. Le premier est le stockage des échantillons dans les conditions ambiantes ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 5\% \text{HR}$). Le second consiste à placer les échantillons pendant 5 jours dans une cloche sous vide. Ce procédé de séchage a été préféré à celui couramment utilisé où les échantillons sont séchés à 60°C pendant 24 ou 48h. A 60°C , il est possible de générer une cristallisation secondaire [120] ou un vieillissement physique [121] pouvant partiellement affecter les propriétés mécaniques.

La quantité d'eau absorbée en fonction du conditionnement a été évaluée par Analyse Thermogravimétrique pour les films de PA6-0 et PA6-2. Les courbes sont présentées en Figure 60.

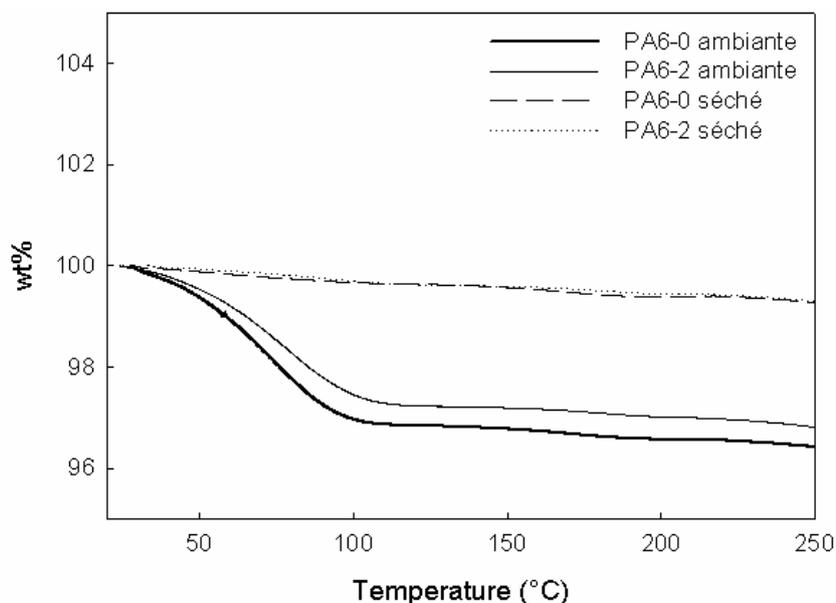


Figure 60. Analyses Thermogravimétriques des films de PA6-0 et PA6-2 en fonction du conditionnement.

A partir de ces courbes, il est possible de déterminer la teneur en eau pour chaque échantillon en tenant compte du pourcentage d'argile présent dans les films nanocomposites. Celle-ci est estimée à partir de la perte de masse entre le début de l'expérience et la température de 250°C . Les deux films séchés pendant 5 jours sous vide contiennent $0.7\text{wt}\%$ d'eau. Les films stockés à température ambiante possèdent respectivement 3.6 et $3.3\text{wt}\%$

d'eau pour le PA6-0 et son nanocomposite. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés en Figure 8. Une teneur en eau de 3.5% correspond à un conditionnement à 60%HR (atmosphère ambiante).

L'eau n'est absorbée que dans la phase amorphe [27] mais les deux échantillons ayant le même taux de cristallinité, la différence de teneur en eau ne peut s'expliquer ainsi. On peut donc supposer que, soit l'équilibre n'est pas atteint, soit une partie de l'eau est retenue par les plaquettes d'argile au-delà de 250°C. En effet, comme l'ont indiqué Vlasveld et al. [74], le coefficient de diffusion du nanocomposite est beaucoup plus faible que celui du PA6 pur, mais à l'équilibre, à même quantité de phase amorphe, la quantité d'eau absorbée doit être la même. Evidemment, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est fonction de l'épaisseur des échantillons, mais également de la température de stockage. Plus la température est basse et plus ce temps est important. Comme mentionné précédemment, un conditionnement en température aurait pu être envisagé pour obtenir des échantillons à l'équilibre, mais ce maintien en température aurait pu aussi avoir des conséquences sur la morphologie cristalline des échantillons et n'a donc pas été réalisé.

IV.3.2. Analyse viscoélastique

IV.3.2.1. Echantillons séchés

Les échantillons séchés sous vide pendant 5 jours sont testés par DMA avec une déformation sinusoïdale de 0.7%. La comparaison des deux films est donnée en Figure 61.

Une première transition aux alentours de -65°C, appelée transition β , est observable et correspond à la relaxation des complexes formés entre les groupements amides et les molécules d'eau [122]. Cette transition est assez faible en raison de la présence de seulement 0.7% d'eau. La transition principale α , associée à la transition vitreuse, est située aux alentours de 60°C pour les deux échantillons. Aucune différence significative ne peut être relevée concernant sa position. La dissipation d'énergie accompagnant cette transition (correspondant à l'aire sous le pic de E'') est également du même ordre de grandeur pour les deux matériaux. Seul le module élastique E' diffère entre les deux échantillons. Vlasveld et al. [74] avaient d'ailleurs remarqué que la température de transition vitreuse du PA6 et de son

nanocomposite était la même à l'état sec et que les variations de cette température en fonction du pourcentage d'eau absorbée ne dépendaient pas de la présence ou non d'argile.

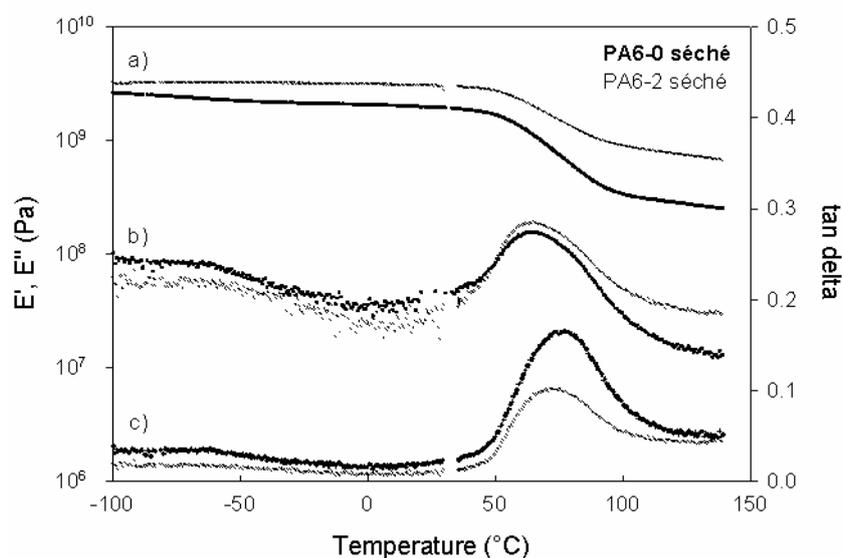


Figure 61. Analyse mécanique dynamique des films de PA6-0 et de PA6-2 séchés. a) module élastique E', b) module de perte E'', c) tan δ .

IV.3.2.2. Echantillons stockés dans les conditions ambiantes

La même expérience a été réalisée sur les échantillons conditionnés à température et atmosphère ambiants. Les résultats sont présentés en Figure 62.

La transition β est ici plus importante en relation avec la plus grande quantité d'eau présente. Elle semble plus large pour le nanocomposite par rapport au PA6 pur. Ensuite la transition α est plus étalée entre 20 et 100°C alors que cette transition est localisée entre 50 et 100°C pour les échantillons séchés. Il est raisonnable de supposer qu'il s'agit d'un effet de cinétique. La transition vitreuse du PA6 contenant 3.5% d'eau intervient d'abord, puis au fur et à mesure que l'eau est extraite de l'échantillon, certaines zones amorphes se retrouvent avec un faible taux d'eau et possèdent alors une température de transition vitreuse correspondant à l'état sec. Pour vérifier ceci, les échantillons ont été conditionnés pendant 5 jours à 23°C et 80% HR afin d'abaisser encore plus la température de transition vitreuse (Figure 63). Deux transitions α sont dans ce cas observables. La première, vers -5°C,

correspond à la transition vitreuse d'un PA6 ayant absorbé environ 6% d'eau. La seconde vers 75°C correspond à celle de l'échantillon sec. Le PA6 est donc « séché » lors de la montée en température au cours de l'expérience. Ce phénomène est confirmé par la Figure 60 où le départ d'eau commence dès 30°C.

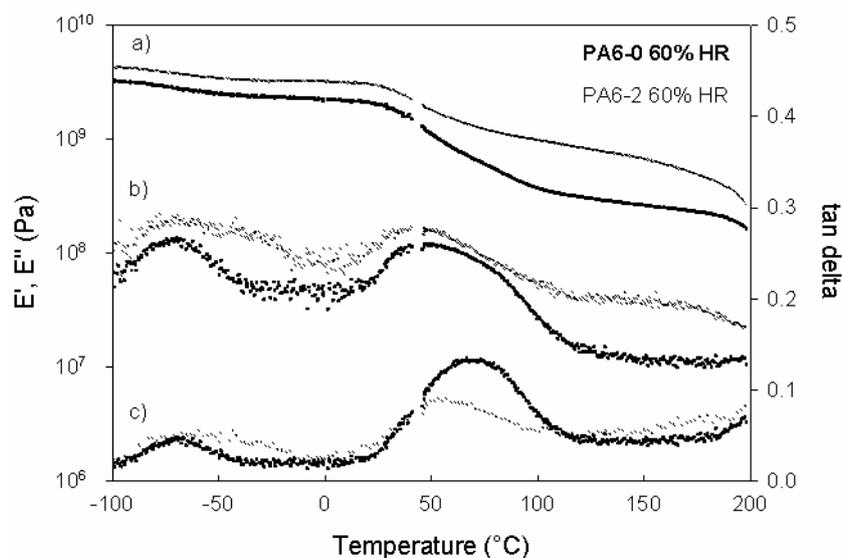


Figure 62. Analyse mécanique dynamique des films de PA6-0 et PA6-2 conditionnés à l'ambiante (~ 60% HR). a) module élastique E' , b) module de perte E'' , c) $\tan \delta$.

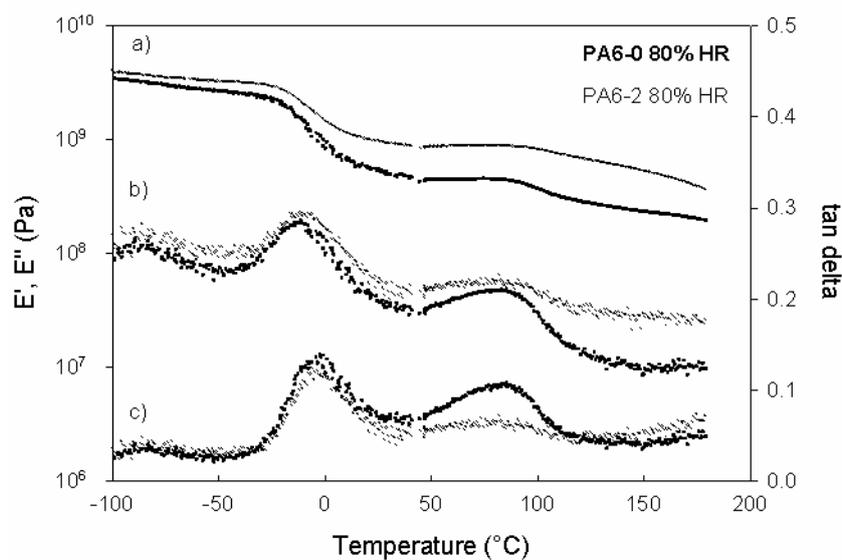


Figure 63. Analyse mécanique dynamique des films de PA6-0 et PA6-2 conditionnés à 80% HR. a) module élastique E' , b) module de perte E'' , c) $\tan \delta$.

L'évolution des modules élastiques en fonction de la température et de la teneur en eau est donnée dans le Tableau 15.

T (°C)	E' (MPa)					
	PA6-0 sec	PA6-2 sec	PA6-0 50%HR	PA6-2 50% HR	PA6-0 80%HR	PA6-2 80% HR
23°C	1990	3031	2059	2961	550	972
125°C	279	741	306	812	280	662

Tableau 15. Evolution du module élastique E' du PA6 et de son nanocomposite en fonction de la température et du conditionnement.

Les échantillons séchés et les échantillons stockés dans les conditions ambiantes possèdent des modules équivalents à 23°C. Si aucune différence significative de module n'est observée entre ces deux types de conditionnements, c'est en partie du au fait que malgré l'eau absorbée à 60% HR, la température de transition vitreuse, comme pour l'échantillon sec, est supérieure à la température ambiante. Ces échantillons sont donc encore à l'état vitreux à 23°C. La présence d'eau ne semble donc pas avoir de grande incidence sur les modules du PA6 en dessous de T_g . En revanche, les échantillons conditionnés à 80% HR ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante et les parties amorphes sont donc dans un état caoutchoutique à 23°C. Le module de cet échantillon est donc fortement diminué par rapport aux deux échantillons précédents.

A 125°C, l'eau présente dans la phase amorphe du PA6 ayant en grande partie disparu, il est tout à fait logique que le module élastique ne soit plus fonction du type de conditionnement pour chaque type de matériaux. Celui-ci est d'environ 300 MPa pour le PA6 pur contre 700-800 MPa pour le nanocomposite.

Le pouvoir renforçant des plaquettes d'argile peut être estimé par le rapport des modules à chaque température. A l'état vitreux, le rapport nanocomposite sur PA6 pur est de 1.5 soit un gain de 50% de module. L'amélioration du module est du même ordre de grandeur que celle trouvée par Vlasveld et al. [74] ou Shen et al. [69] dans des systèmes avec des plaquettes d'argile bien dispersées et orientées parallèlement à la direction de sollicitation comme ceux de cette étude. Le gain de module pour des systèmes non orientés [56] était seulement de 15% et celui d'un système intercalé de 27% [71].

A l'état caoutchoutique, ce rapport est de 2.7. Le renforcement dû à la présence d'argile, comme il était prévisible, est d'autant plus important que la matrice est souple. Cette augmentation spectaculaire de module au dessus de T_g n'est pas que le résultat de l'incorporation de 2% d'argile, mais provient également de la forte interaction PA6/argile comme ont pu le montrer Maselleni-Varlot et al. [73] en comparant le gain de module au dessus de T_g de nanocomposites PA6/argile et PE/argile. Dans le cas du Polyéthylène, le gain de module est beaucoup plus faible en raison de faibles interactions PE-argile.

IV.3.3. Comportement en traction uniaxiale

Afin d'étudier le comportement en traction uniaxiale en fonction de la température d'essai sur des films de PA6-0 et de PA6-2, les films à l'état sec ont été utilisés. La caractérisation des films stockés à l'ambiante aurait été délicate en raison de la variation du taux d'humidité ambiant. En effet, nous avons vu sur les courbes de DMA que la transition vitreuse se situe au voisinage de la température ambiante lorsque le PA6 a absorbé environ 3% d'eau. Il suffirait alors d'une faible variation du taux d'humidité environnant pour que les propriétés des films subissent de fortes variations. Les films conditionnés à 80% HR auraient pu être étudiés à température ambiante, mais pour les essais en température, nous aurions été confrontés à un problème de départ d'eau quasiment impossible à contrôler. Avec les films séchés et avec un temps d'essai relativement faible, les questions liées à la présence d'eau sont écartées.

IV.3.3.1. Déformation à 23°C

Les conditions d'essai sont celles décrites dans le chapitre II. Les courbes de traction uniaxiale des films de PA6-0 et de PA6-2 séchés pendant 5 jours sous vide sont présentées en Figure 64. Ces essais ont été réalisés dans le sens machine, mais des essais de traction sur des éprouvettes prélevées dans le sens transversal révèlent le même comportement pour chaque film. Ceci est en accord avec les clichés RX (Figure 53 et Figure 54) qui ne présentent pas de texture cristalline particulière dans le plan MD-TD. Par la suite, les courbes contrainte-déformation présentées dans ce chapitre seront les résultats des essais de traction sur des éprouvettes prélevées dans le sens Machine.

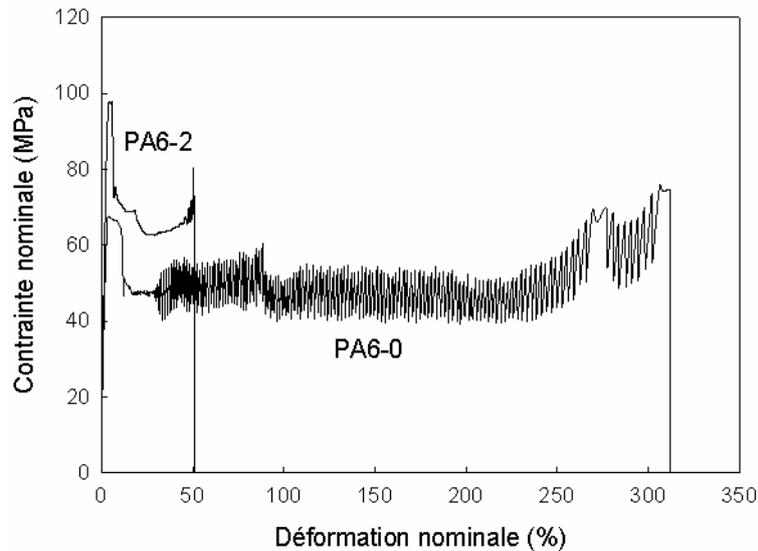


Figure 64. Essais de traction uniaxiale des films de PA6 pur et de son nanocomposite séchés. T = 23°C, v = 50 mm/min, sens MD.

Le comportement mécanique dans ces conditions est très différent entre les deux échantillons :

- Les modules de traction sont de 1.9 et 2.7 GPa pour le film de PA6-0 et de PA6-2 respectivement. L'augmentation du module de 40% par l'ajout de 2% d'argile est en accord avec les essais de DMA.

- La contrainte seuil (σ_y) du film de PA6-2 est de 100 MPa contre seulement 65 MPa pour le PA6-0 avec une instabilité beaucoup plus importante pour le nanocomposite.

- Une propagation de striction est observée dans les deux cas. La déformation à rupture du film nanocomposite est de l'ordre de 50% et correspond plutôt à une rupture fragile comme déjà mentionné par Gloaguen [20] et Bureau [56]. Cependant, le marquage préalable avec des traits espacés de manière régulière permet de mesurer en post-mortem la déformation locale vraie. Celle-ci est de 230% dans la zone de striction. En fait, la propagation de la striction dans le cas du film nanocomposite s'accompagne d'un fort blanchiment qui avait été identifié par Gloaguen à partir de mesures de variation de volume

comme étant associé à de la cavitation⁴. Cette striction ne se propage que très peu et l'endommagement local provoqué par la présence de l'argile conduit à la rupture prématurée de l'échantillon.

Dans le cas du film de PA6-0, la striction se propage progressivement à tout l'échantillon sans blanchiment, puis la déformation devient homogène et une phase de durcissement est observable jusqu'à la rupture. La déformation à rupture est de 270% dans tout l'échantillon et est du même ordre que celle observée localement dans le cas du film de PA6-2. La déformation de l'échantillon s'accompagne d'oscillations visibles sur la courbe contrainte-déformation. Ce comportement identifié dans notre laboratoire dans le cas du PA6, mais pas encore clairement expliqué, se caractérise par l'apparition et l'alternance de bandes régulières transparentes et blanches. Ce phénomène, connu sous le nom de stick-slip a été étudié par Andrianova et al. [123] et Toda et al. [124, 125] dans le cas de films de Poly(Ethylène Téréphtalate). Des mesures par caméra Infra-rouge [125] ont notamment permis de mettre en évidence que la propagation de la striction est un processus non isotherme et que localement une distribution de température existe. L'apparition du stick slip dépend de la vitesse de déformation et du module de l'échantillon [123]. Dans le cas du PA6, le stick slip, dans la gamme de vitesse de déformation utilisée dans ce travail, est seulement visible pour des échantillons à l'état sec, déformés à $T < T_g$.

La Figure 65 présente un cliché des films vus de face après rupture. Sur le film de PA6-0 non marqué avant l'essai, il est aisé de distinguer l'alternance de bandes blanches et de bandes transparentes caractéristique du phénomène de stick slip. Sur le film nanocomposite, le marquage permet de distinguer la zone de striction (à droite) où la déformation locale est élevée et s'accompagne d'un fort blanchiment, et la zone peu déformée (à gauche) où l'espacement entre les traits n'a quasiment pas évolué par rapport au marquage initial.

⁴ L'application de la technique de vidéo-extensométrie au suivi de variation de volume n'est malheureusement pas utilisable pour des films car nous ne disposons pas d'équipement de mesure des variations d'épaisseur.

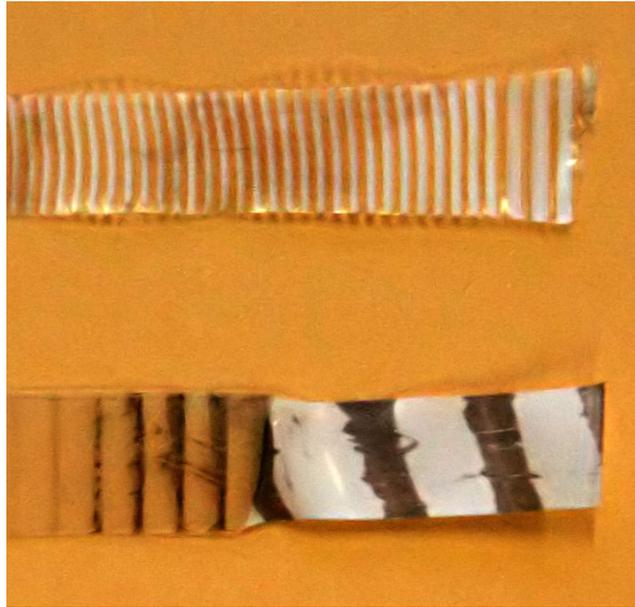


Figure 65. Photos vues de face des films de PA6 après rupture. En haut, le film de PA6-0, en bas celui de PA6-2.

IV.3.3.2. Déformation à 50°C

La température de 50°C correspond au début de la transition vitreuse pour les films à l'état sec. Le fait de réaliser des essais de traction à cette température peut permettre d'obtenir un peu plus de ductilité, notamment pour les films nanocomposites.

La Figure 66 présente les essais de traction réalisés sur les films de PA6-0 et de PA6-2 à 50°C.

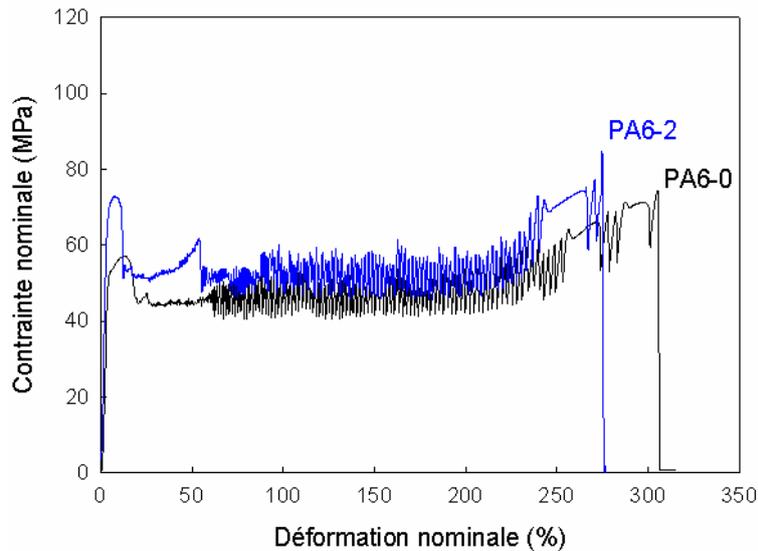


Figure 66. Courbes contrainte-déformation des films de PA6-0 et PA6-2 à l'état sec. T = 50°C, v = 50 mm/min, sens MD.

Une diminution du niveau de contrainte par rapport aux essais à 23°C peut être notée. Malgré tout, la contrainte seuil du nanocomposite est toujours plus élevée et le crochet de traction plus étroit, en comparaison avec le film de PA6-0. Le fait d'avoir augmenté la température de l'essai à une température proche de T_g permet au nanocomposite de voir sa striction se propager, mais celle-ci s'accompagne toujours d'un blanchiment. Le phénomène de cavitation accompagnant la déformation plastique du film de PA6-2 est donc toujours présent, mais ces défauts ne sont plus critiques et la rupture prématurée du nanocomposite est évitée.

La déformation à rupture est à peu près la même pour les deux matériaux et se situe aux alentours de 300%. Enfin, le phénomène de stick slip visible pour le PA6-0 à 23°C est présent pour les deux types de films. Lorsque la striction est propagée sur tout l'échantillon, une phase de durcissement est observable avant rupture.

IV.3.3.3. Déformation au dessus de T_g

Les essais de traction sont maintenant réalisés à 125°C, soit $T \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ et les courbes contrainte-déformation sont présentées en Figure 67.

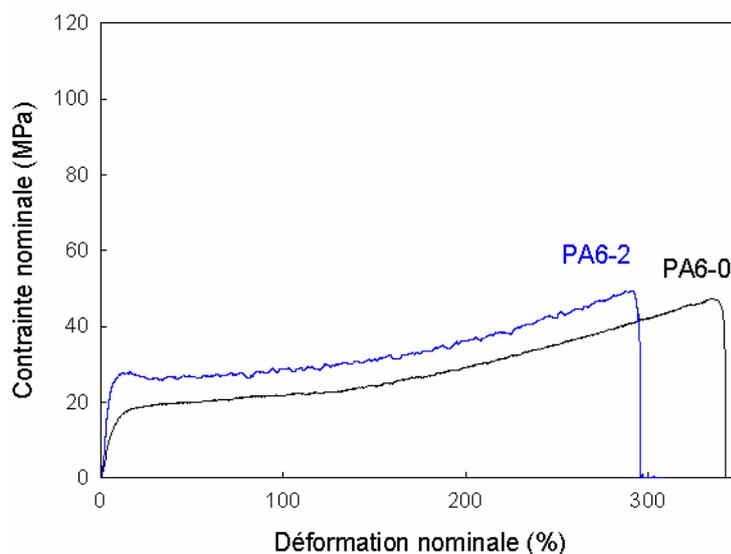


Figure 67. Courbes contrainte-déformation des films de PA6 à l'état sec. $T = 125^{\circ}\text{C}$, $v = 50$ mm/min, sens MD.

Comme évoqué précédemment, le phénomène de stick slip disparaît pour $T > T_g$. La striction est bien moins marquée pour les deux échantillons par rapport aux essais de traction en dessous de T_g et le nanocomposite ne blanchit plus.

Les déformations à rupture sont toujours de l'ordre de 300%. Il semble donc que la rupture soit gouvernée par la phase cristalline et que la mobilité de la phase amorphe n'a pas d'incidence sur cette propriété. Persyn [59] et Penel-Pierron et al. [57] avaient également remarqué que les déformations à rupture de part et d'autre de T_g sont identiques et ne dépendent que de la phase cristalline majoritaire. Les films sous forme α sont les moins ductiles avec une contrainte seuil plus importante et une déformation à rupture plus faible que les films majoritairement γ . Dans ces études, les films α ont une déformation à rupture d'environ 300% et ceux sous forme γ de 450%. Ici, le film de PA6-0 sous forme α et γ possède une déformation à rupture équivalente à celle d'un film majoritairement α , en revanche le film de PA6-2, principalement γ , devrait avoir une déformation à rupture plus importante. La présence de charge a donc une conséquence sur les propriétés ultimes du PA6.

Pour valider cette hypothèse, le procédé en autoclave est appliqué au film de PA6-2 pendant 1h30 à 150°C afin d'obtenir un film nanocomposite majoritairement sous forme α qui sera nommé PA6-2 α . Ce nouveau film possède un taux de cristallinité de 34%, plus

important que le film de départ (26%) et possède tout de même une certaine quantité de cristaux γ . Le PA6-2 α est séché pendant 5 jours puis déformé à 125°C à la vitesse de 50mm/min. Les résultats sont présentés en Figure 68. Le film nanocomposite majoritairement sous forme α possède une contrainte seuil plus importante et une déformation à rupture plus faible que le film initialement sous forme γ . Si l'on compare les déformations à rupture des films de PA6-0 et de PA6-2 α qui sont tous les deux sous forme α et γ , on peut s'apercevoir que les plaquettes d'argile ont un effet néfaste sur la déformation à rupture de ces matériaux. Cependant, la cristallisation sous forme γ du nanocomposite en raison de la vitesse de refroidissement imposé lors du procédé de fabrication des films permet de compenser ce phénomène de fragilisation induit par la présence de nanocharges et d'obtenir des propriétés ultimes équivalentes au film de PA6 pur.

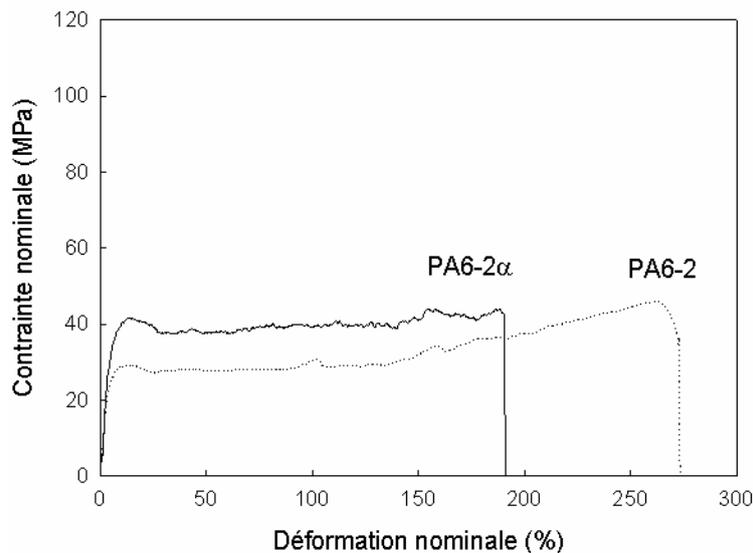


Figure 68. Courbes contrainte-déformation des films de PA6-2 et PA6-2 α . T = 125°C, v = 50mm/min, sens MD.

- Remarque :

A partir des films de PA6-2 et de PA6-2 α , il aurait été intéressant de valider l'hypothèse de Marsenelli-Varlot et al. [73] en comparant les modules élastiques de ces deux films pour $T > T_g$. En effet, si les cristaux α ne sont pas en proximité directe des plaquettes

alors l'effet renfort de l'argile doit être plus faible comme c'est le cas de système PE/argile par rapport aux systèmes PA6/argile où les cristaux γ sont en interaction avec la surface des plaquettes d'argile. Malheureusement, la différence trop importante de taux de cristallinité entre les deux films nanocomposites ne permet pas de comparer leur module et de conclure quant aux interactions entre les différents cristaux et les particules d'argile.

IV.3.3.4. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la température

La Figure 69 présente l'évolution du module de traction E des films de PA6-0 et de PA6-2 en fonction de la température, ainsi que le rapport correspondant des modules du nanocomposite et du PA6 pur.

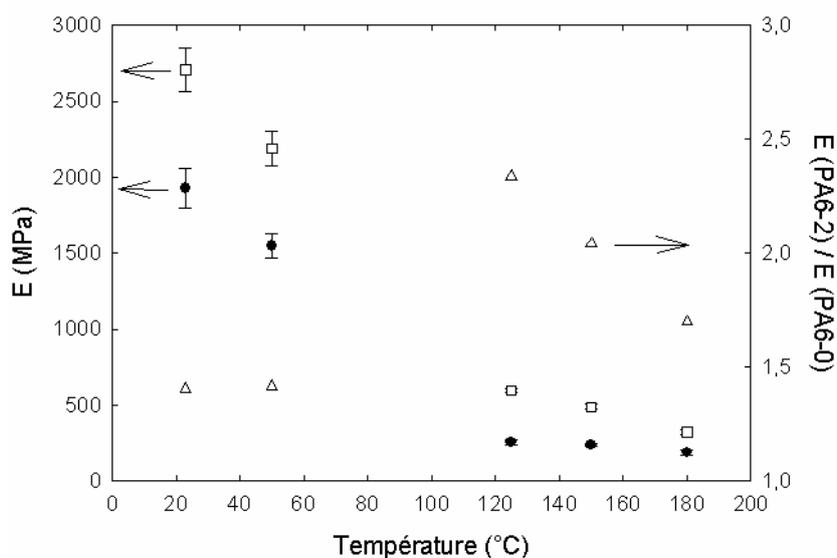


Figure 69. Evolution des modules de traction E des films de PA6-0 (●) et de PA6-2 (□) en fonction de la température. Evolution du rapport des modules du nanocomposite sur le PA6 pur (Δ).

Quelle que soit la température d'essai, l'augmentation du module par l'incorporation de 2 wt% d'argile est vérifiée. Comme nous l'avons déjà mentionné, le gain de module est d'environ 40-50% en dessous de T_g et de l'ordre de 150% à 125°C. En revanche, pour des températures supérieures à 120°C, le module du PA6 reste relativement constant alors que le

module du nanocomposite diminue régulièrement. L'augmentation du module de traction n'est alors plus que de 70% à 180°C. Les thermogrammes DSC des films ne présentant pas de transition entre 150 et 180°C, un changement de phases cristallines dans cette gamme de température ne semble pas être la raison de la diminution du rapport des modules dans cette gamme de température. Par contre, les températures d'essai se rapprochent progressivement des températures de fusion de ces matériaux. Le film de PA6-2 majoritairement γ possède une température de fusion de 210°C alors que le film de PA6-0 majoritairement sous forme α présente une T_f de 220°C. Le fait d'être, pour une température d'essai fixée, plus proche de la température de fusion du film nanocomposite que de celle du film de PA6-0 peut avoir des incidences sur la comparaison des modules.

La Figure 70 représente l'évolution de la contrainte seuil (σ_y) en fonction de la température d'essai. Les valeurs de σ_y ont été déterminées à partir des courbes contrainte-déformation obtenues avec une vitesse de déplacement de traverse de 50 mm/min. Comme pour le module de traction, l'ajout de 2 wt% d'argile bien dispersée permet d'augmenter de manière significative la contrainte seuil du PA6. Cette augmentation est toutefois tronquée par la cristallisation du nanocomposite sous forme γ . En effet, la Figure 68 indique que le σ_y du nanocomposite est plus important lorsque le film est majoritairement α . Penel-Pierron et al. [57] ont également mesuré, dans le cas de films de PA6 pur pour $T > T_g$ et pour une vitesse de déformation de 3.5 s^{-1} équivalente aux vitesses employées dans notre étude, un σ_y de 53 MPa pour un film sous forme α et de 22 MPa pour celui sous forme γ . L'augmentation intrinsèque de la contrainte seuil du nanocomposite est très importante en dépit d'une différence de phases cristallines.

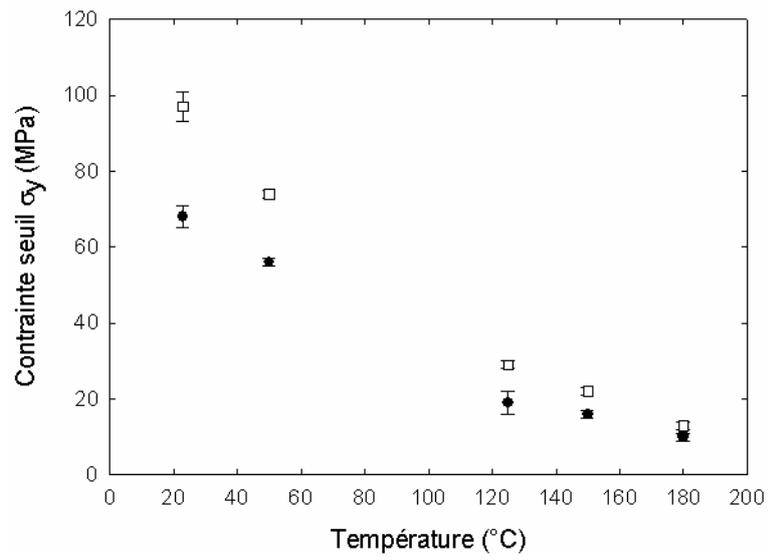


Figure 70. Evolution de la contrainte seuil (σ_y) en fonction de la température d'essai pour les films de PA6-0 (●) et de PA6-2 (□).

IV.4. Conclusions concernant l'étude des films extrudés

Les films de PA6 pur et de PA6/argile à 2% ont été obtenus par extrusion gonflage. Le procédé par autoclave et le traitement à l'iode pour obtenir les phases cristallines majoritaires α et γ respectivement sont également applicables dans le cas des nanocomposites. Ces phases pures ont permis d'avoir recours à la RMN haute résolution à l'état solide pour l'identification des phases cristallines du PA6. Cette technique devient alors une technique alternative à la spectroscopie IR ou à la diffraction des RX.

Les films de PA6 pur sont sous forme α et γ sans texturation cristalline particulière. Les films nanocomposites sont sous forme γ majoritaire et isotropes dans le plan Machine - Transversal (MD-TD). En revanche, les plaquettes d'argile sont parallèles à l'épaisseur du film et l'axe des chaînes des cristaux γ est parallèle à la surface de l'argile (Figure 71). L'orientation de la croissance des lamelles est aléatoire à partir de la surface des plaquettes.

Du fait de l'orientation des plaquettes dans le film nanocomposite, le gain de module est de l'ordre de 40-50% en dessous de T_g et d'environ 150% au dessus. En dessous de T_g , la déformation du nanocomposite s'accompagne d'un phénomène de cavitation donnant lieu à une rupture fragile à 23°C. Au dessus de T_g , les déformations à rupture sont équivalentes dans les deux types de film car la présence de cristaux γ plus ductile permet de compenser l'effet de fragilisation (amorce d'endommagement local) associé aux plaquettes d'argile.

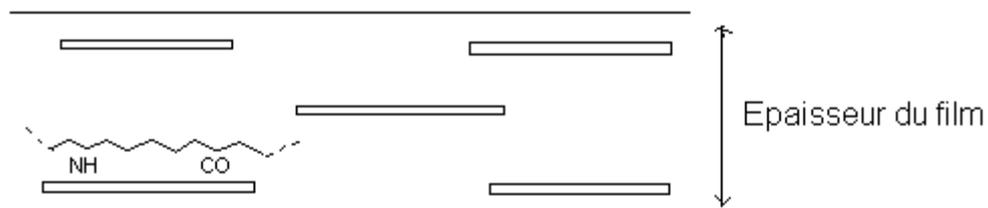


Figure 71. Représentation schématique de l'orientation des plaquettes d'argile et des chaînes de PA6 dans le film nanocomposite PA6/argile à 2%.

Chapitre V

Elaboration et caractérisation de nanocomposites PLA/argile non modifiée

V. Elaboration et caractérisation de nanocomposites PLA/argile non modifiée

Le premier volet de ce travail a été consacré à la caractérisation d'un nanocomposite dont la technologie de compoundage est maîtrisée à l'échelle industrielle. Les efforts ont alors été portés sur la transformation par extrusion gonflage de ces matériaux, puis sur l'étude des relations structure / propriétés de films. Dans ce chapitre est abordée la question de l'élaboration d'un nanocomposite à partir d'une matrice biodégradable issue des ressources renouvelables et d'une argile non modifiée. La faible compatibilité entre le Poly(Acide Lactique) (PLA) et l'argile non modifiée ne facilite pas la dispersion du renfort dans la matrice. Dans ce cadre, le potentiel de la technique d'extrusion avec injection d'eau développée à l'Université Catholique de Louvain (Belgique) et appliquée avec succès dans le cas du PA6 a été évalué en portant une attention particulière au problème éventuel d'hydrolyse engendrée par l'eau.

V.1. Influence de la teneur initiale en eau sur l'élaboration

Comme évoqué dans la partie bibliographique, le PLA est très sensible à la dégradation thermique en présence d'eau. Afin de quantifier ce phénomène, les indices de fluidité (MFI) de deux types de granulés ont été mesurés en fonction du temps de maintien dans le réservoir de l'appareil à 190°C : 1) granulés de PLA tel que reçus et stockés pendant plusieurs semaines à 20°C et 60%HR environ. De telles conditions de stockage impliquent à l'équilibre une teneur en eau de 1%, 2) granulés de PLA séchés durant 48h à 60°C dans une enceinte sous vide. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 16.

	PLA non séché	PLA séché
< 5min	3.8	2.7
5 < t < 10min	4.7	2.7
> 10min	7.2	2.6

Tableau 16. Résultats des MFI exprimés en g/10min des granulés de PLA non séchés et des granulés séchés, en fonction du temps de séjour à 190°C.

Il apparaît que les granulés de PLA séchés présentent un indice de fluidité de 2.7g/10min quel que soit le temps de maintien à 190°C. A l'opposé, celui des granulés de PLA non séchés évolue de manière significative de 3.8g/10min après seulement 3 minutes à 190°C jusqu'à 7.2g/10min pour des durées supérieures à 10 minutes. Cette diminution de viscosité par rapport aux granulés séchés indique que le PLA se dégrade par hydrolyse en présence d'eau à cette température. En conséquence, afin de limiter la dégradation thermique par hydrolyse du PLA et des nanocomposites PLA/argile, tous les granulés seront séchés pendant au moins 48h à 60°C avant passage en extrudeuse.

V.2. Conditions d'élaboration des nanocomposites PLA/argile non modifiée

Les nanocomposites sont élaborés par extrusion en utilisant le procédé d'injection d'eau développé à l'Université Catholique de Louvain la Neuve (Belgique) dans le cas du PA6 [111] sur la base d'un brevet DSM [112].

L'étude des conditions de compoundage répond à 3 objectifs principaux :

- évaluer l'effet de l'injection d'eau sur la dégradation du PLA et sur la dispersion de l'argile,
- étudier la faisabilité d'une voie mélange – maître (Master-Batch = MB) à 15% d'argile pour l'élaboration ultérieure de nanocomposites par dilution dans un PLA de base,
- déterminer les conditions optimales pour ces systèmes en vue de la production et de la caractérisation de films qui feront l'objet de l'étude du chapitre VI.

Des campagnes d'essais préalables ont permis d'optimiser les paramètres d'extrusion tels que la température d'extrusion, la vitesse de rotation des vis et le type de filière employée avec comme critère la limitation de la dégradation du PLA. Le Tableau 17 présente par exemple l'incidence de la vitesse de rotation des vis sur la dégradation du PLA.

Température extrudeuse	rpm	Température matière mesurée en sortie de filière	MFI (g/10min)
180 °C	300	225 °C	4.1
180 °C	900	265 °C	14.6

Tableau 17. Conséquences de la vitesse de rotation des vis sur l'échauffement et la dégradation du PLA. Extrusion à 180°C sans injection d'eau.

Il ressort de ce tableau que le PLA est très sensible à la dégradation thermomécanique. Pour des températures d'extrusion et des vitesses de rotation des vis trop importantes, le PLA peut avoir une température en sortie d'extrudeuse supérieure à 250°C ce qui se traduit par une forte dégradation.

D'autre part, pour améliorer la dispersion de l'argile, il est apparu qu'il est préférable d'avoir une viscosité et un temps de séjour assez importants (de l'ordre de la minute) tout en restant vigilant vis-à-vis de la dégradation. Ces observations sont confirmées par les résultats de Bourbigot et al. [15] qui étudient l'influence du temps de séjour et du cisaillement sur la dispersion d'une argile modifiée dans une matrice PLA. La plus faible vitesse de rotation des vis employée dans cette étude, c'est-à-dire 25rpm, conduit à l'exfoliation des plaquettes d'argile et un temps de séjour raisonnable, 5 min, permet d'obtenir une bonne homogénéité de dispersion. Des temps plus longs ou des cisaillements plus importants provoquent une réagglomération des plaquettes. Concernant l'effet de la température d'extrusion sur la dispersion de l'argile, Lertwimolnum et al. [126] indiquent, dans le cas d'un nanocomposite à base de Polypropylène, qu'il est préférable de choisir une température d'extrusion faible pour améliorer l'exfoliation de l'argile.

Les conditions d'élaboration pour chaque matériau sont regroupées dans le Tableau 18. Les granulés de PLA sont séchés pendant 48h à 60°C avant extrusion. Pour tous les échantillons, le profil de température a été simplifié et toutes les zones de l'extrudeuse sont réglées à 160°C. Seul le PLA à 15% d'argile (PLA-MB) a nécessité une adaptation des paramètres pour ne pas dépasser le couple machine maximum autorisé. Les 3 dernières zones de l'extrudeuse ont notamment été augmentées à 180°C pour abaisser la viscosité du polymère fondu, le débit diminué à 5 kg/h et la vitesse de rotation des vis à 200rpm. Pour tous les essais, une filière à 4 trous a été utilisée car une filière à 2 trous provoquait une contre-

pression induisant une remontée de matière par les zones de pompage. Pour les échantillons avec injection d'eau, le débit d'eau a progressivement été augmenté afin de déterminer dans ces conditions le débit maximal accessible sans risque d'avoir un pompage insuffisant et l'apparition de bulles dans les joncs extrudés.

Nom	rpm	eau (mL/min)	débit PLA (kg/h)	Débit argile (kg/h)	% argile
PLA-0	250	-	9.6	-	-
PLA-0-eau	250	25	9.6	-	-
PLA-4	250	-	9.6	0.6	4
PLA-4-eau	250	25	9.6	0.6	4
PLA-MB	200	25	4.3	0.8	15
PLA-5-MB	250	-	9.6	-	5

Tableau 18. Conditions de compoundage des PLA nanocomposites.

A la sortie de l'extrudeuse, les joncs sont refroidis dans un bain d'eau, puis partiellement séchés par de l'air comprimé avant d'être découpés sous forme de granulés. Dans le cas du mélange maître, les joncs ne passent pas dans le bain d'eau mais sortent sur un tapis et sont découpés quelques minutes plus tard après refroidissement à l'air. Ceci permet de pouvoir re-extruder immédiatement ces granulés, sans devoir observer un séchage intermédiaire. Ainsi, deux tiers de granulés de PLA et un tiers de PLA-MB sont brassés manuellement, puis introduits dans l'extrudeuse pour obtenir l'échantillon PLA-5-MB. Les conditions d'extrusion sont identiques aux précédents échantillons, mais sans injection d'eau cette fois. Les taux d'argile indiqués dans le tableau correspondent aux valeurs déterminées par ATG.

V.3. Influence des paramètres du procédé sur la dégradation

- Temps de séjour

Dans les conditions d'élaboration communes à tous les échantillons extrudés à l'exception du mélange maître, c'est-à-dire pour une vitesse de rotation des vis de 250rpm et

un débit de 10kg/h, le temps de séjour entre l'introduction du polymère et la sortie de l'extrudeuse est d'environ 70s. La distance comprise entre la zone d'injection d'eau et les zones de pompage représentant environ un quart de l'extrudeuse, il peut donc être supposé que le PLA est en présence de l'eau injectée pendant environ 15 à 20s. Le temps de séjour dans le cas du PLA-MB (200rpm et 5kg/h) est plus important et est d'environ 125s.

- Température en sortie d'extrudeuse et couple machine

Les températures des échantillons en sortie d'extrudeuse ainsi que le couple machine en fonction du pourcentage d'argile et de l'injection ou non d'eau sont regroupés dans le Tableau 19.

Echantillon	Température matière mesurée en sortie de filière (°C)	Couple Machine
PLA-0	180	76-85%
PLA-0-eau	-	72%
PLA-4	196	80%
PLA-4-eau	188	62-67%
PLA-5-MB	-	66%

Tableau 19. Température du polymère fondu en sortie d'extrudeuse et couple machine pour chaque échantillon extrudé.

Il faut d'abord remarquer que les couples machine sont assez importants en relation avec une température d'extrusion faible (160°C). Sachant que l'ajout de charges augmente la viscosité de la matrice, il n'est pas surprenant que les paramètres aient dû être ajustés pour l'élaboration du mélange maître.

L'injection d'eau a tendance à abaisser le couple machine de 80 à 72% pour le PLA et de 80 à 65% pour le nanocomposite. Ceci peut être dû à une diminution de la viscosité en raison d'une éventuelle dégradation de la matrice en présence d'eau injectée. Cependant, comme nous le verrons au travers des résultats de GPC ou de MFI, l'injection d'eau sous hautes pressions n'induit pas de dégradation. Il faut donc plutôt penser à un effet lubrifiant de l'eau entre les chaînes de PLA ou entre le PLA et l'argile.

Pour ce qui concerne l'évolution de la température des échantillons en sortie d'extrudeuse, l'ajout de 4% en poids d'argile provoque un échauffement important qui peut avoir des conséquences sur la dégradation. L'injection d'eau limite en revanche l'échauffement du nanocomposite et renforce l'idée d'une action lubrifiante de l'eau injectée.

Enfin, le nanocomposite à 5% obtenu par dilution du mélange maître (PLA-5-MB) impose un couple machine relativement faible par rapport au PLA-4 alors que ces deux matériaux sont élaborés dans les mêmes conditions. Ce point sera discuté ultérieurement.

- Evaluation de la dégradation

La dégradation induite par l'étape d'extrusion est évaluée par le biais du suivi de la masse molaire moyenne en z (M_z)⁵ mesurée par chromatographie ou par la comparaison des indices de fluidité. La comparaison des M_z est préférable aux grandeurs habituelles (M_n et M_w) car elle rend compte de façon plus sensible du taux de longues chaînes. Pour les nanocomposites, afin d'éviter une étape de filtration pour retirer l'argile des échantillons avant passage en chromatographie, la dégradation sera évaluée de manière comparative par la mesure des MFI.

Le Tableau 20 fournit les valeurs de M_z des différents échantillons de PLA pur. Il apparaît que même avec des granulés séchés, l'étape d'extrusion n'est pas sans conséquence sur l'évolution des masses molaires. Le passage en extrudeuse s'accompagne en effet d'une diminution de 17% de M_z . Cette dégradation est cependant du même ordre que celle mesurée par Paul et al. [127] qui enregistre une diminution de M_n de 85 000 à 65 000 g/mol après passage à 180°C pendant 7 minutes dans un mélangeur contrarotatif.

	M_z (kg/mol)
granulé	423
PLA-0	349
PLA-0-eau	349

Tableau 20. Valeurs de M_z des échantillons de PLA pur.

⁵ La masse molaire moyenne en z correspond au moment d'ordre 3 de la distribution des masses molaires.

En revanche, l'injection d'eau sous hautes pressions au cours de l'extrusion ne provoque pas de dégradation supplémentaire par rapport au même échantillon sans injection d'eau. Le procédé d'injection d'eau est donc utilisable sans craindre d'engendrer une dégradation néfaste pour les propriétés de ces matériaux.

Les indices de fluidité des échantillons de PLA pur et des nanocomposites sont regroupés dans le Tableau 21. Les résultats de ces essais pour les échantillons de PLA pur peuvent être comparés avec les valeurs des masses molaires déterminées par chromatographie. Les deux conclusions tirées à partir de l'évolution des masses molaires sont validées par les mesures de MFI. A savoir que, l'étape d'extrusion provoque une dégradation non négligeable avec un passage d'environ 3 à 9g/10min entre le granulé de PLA et les PLA extrudés et que l'injection d'eau sous hautes pressions n'engendre pas de dégradation supplémentaire comme en témoigne les MFI identiques entre les échantillons avec et sans injection d'eau (PLA-0 et PLA-0-eau).

Granulé	PLA-0	PLA-0-eau	PLA-4	PLA-4-eau	PLA-MB	PLA-5-MB
2.7	8.9	9.2	28.8	12.2	28.5	30.3

Tableau 21. Valeurs des MFI des échantillons de PLA pur et des nanocomposites. Les résultats sont exprimés en g/10min avec une précision de ± 0.5 g/10min.

Dans le cas des nanocomposites, le PLA à 4wt% sans injection d'eau se dégrade fortement. Son MFI est de 28.8g/10min. Si l'injection d'eau n'avait pas d'influence dans le cas du PLA pur, celle-ci permet de limiter de manière très importante la dégradation pour le nanocomposite puisque l'indice de fluidité est alors de 12.2g/10min. Cette limitation de la dégradation grâce à l'injection d'eau est à mettre en parallèle avec les températures d'extrusion et les couples machine mesurés au cours de la mise en œuvre (cf. tableau 19). Il avait été noté que l'injection d'eau diminuait l'échauffement au cours de l'extrusion et que le couple machine dans ce cas était beaucoup moins important.

La dégradation du nanocomposite, même avec injection d'eau est plus importante que celle du PLA-0 ou PLA-0-eau. Les MFI ne sont certes pas directement comparable en raison

de la présence ou non d'argile, mais, dans la mesure où l'on pourrait plutôt s'attendre à une augmentation de la viscosité (donc à une diminution du MFI) lors de l'ajout d'argile, le passage de 9 à 12 g/10min est certainement révélateur d'une dégradation thermomécanique plus conséquente pour le nanocomposite par rapport au PLA pur.

Le mélange maître à 15wt%, même avec injection d'eau, possède un indice de fluidité de 28 g/10min, témoignant d'une dégradation importante. En outre, il faut rappeler que le mélange maître a été obtenu dans des conditions d'extrusion moins éprouvantes que pour le PLA (200 rpm et 5 kg/h) confirmé par le couple machine beaucoup plus faible (seulement 53%). On peut donc supposer que si les mêmes conditions d'extrusion, à savoir 250 rpm et 10 kg/h, avaient été applicables pour cet échantillon, la dégradation aurait été d'autant plus importante. Cette dégradation élevée du PLA-MB était prévisible d'après les résultats de Sinha Ray et al. [85] qui avaient mis en évidence la diminution de M_w du PLA avec l'augmentation du taux d'argile.

Enfin, le PLA-5-MB issu de la dilution du mélange maître possède un MFI d'environ 30 g/10min équivalent au mélange maître et au nanocomposite à 4wt% directement élaboré sans injection d'eau. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant puisque le PLA-4 et le PLA-5-MB sont obtenus dans les mêmes conditions d'extrusion.

- Discussion

Les mesures de masse molaire par chromatographie et les mesures d'indice de fluidité ont permis de dégager deux résultats importants :

- 1) l'étape d'extrusion dans les conditions de cette étude s'accompagne dans tous les cas d'une diminution de masse molaire du PLA.
- 2) l'injection d'eau sous hautes pressions au cours de l'extrusion n'engendre pas de dégradation supplémentaire par rapport aux échantillons extrudés dans les mêmes conditions sans injection d'eau.

Le second résultat est tout de même paradoxal vis-à-vis de la dégradation thermique observée dans le cas des granulés non séchés en régime stationnaire. Jusqu'à présent, la diminution de masse molaire est le résultat de la présence d'eau et/ou du passage en

extrudeuse. Afin de comparer la dégradation provoquée par l'étape d'extrusion et celle induite par la présence d'eau dans le PLA, un échantillon a été extrudé dans les mêmes conditions que le PLA-0 (250rpm, 10kg/h, 160°C, sans injection d'eau) mais cette fois à partir de granulés non séchés. L'indice de fluidité de cet échantillon obtenu à partir de granulés non séchés est de 7.8 g/10min. Cette valeur est comparable à celle du PLA-0 élaboré dans les mêmes conditions à partir de granulés séchés. Il ressort donc que la dégradation induite par la présence d'eau, qu'elle soit issue de l'hygrométrie ambiante ou de l'injection lors de l'extrusion, est complètement négligeable par rapport à celle provoquée par le travail mécanique de l'étape d'extrusion. Ce constat est probablement lié au temps de contact entre le PLA fondu et l'eau. Pour les granulés non séchés, cette durée, comme nous l'avons déjà évoqué, est d'environ 70s. Pour les granulés séchés avec injection d'eau, cette dernière n'est que de 15-20s. Ces temps de contact entre l'eau et le PLA fondu sont nettement inférieurs aux quelques minutes correspondant au temps de séjour dans le réservoir de l'appareil de MFI.

Concernant l'élaboration des nanocomposites, l'injection d'eau permet de diminuer de manière intéressante la dégradation thermomécanique de ces matériaux. Cette diminution est justifiée par la diminution de la température du PLA en sortie d'extrudeuse et par un couple machine plus faible. Il est supposé que les molécules d'eau servent de lubrifiant et viennent se placer à l'interface argile - polymère. Lorsque le taux d'argile augmente dans le cas du mélange maître, la dégradation, malgré l'injection d'eau et des conditions de sollicitation moins sévères, devient beaucoup plus importante.

En résumé :

1) En régime stationnaire, c'est-à-dire sans sollicitation mécanique, un effet d'hydrolyse est observé pour des temps de séjour longs (plusieurs minutes) lorsque le PLA contient seulement 1% d'eau.

2) En régime dynamique, c'est-à-dire en extrudeuse, l'effet d'hydrolyse en raison de la présence d'eau résiduelle ou d'eau injectée est probablement limité par les temps de séjour courts (quelques secondes) et est complètement masqué par la dégradation thermomécanique provoquée par le cisaillement.

3) Dans le cas des nanocomposite, l'injection d'eau en cours d'extrusion s'avère favorable vis-à-vis de la dégradation grâce à l'effet lubrifiant à l'interface argile – polymère.

4) Les tentatives d'élaboration d'un mélange maître PLA/argile non modifiée par ce procédé de mise en œuvre n'ont pour l'instant pas été couronnées de succès.

V.4. Analyse thermogravimétrique des échantillons

Afin de déterminer le pourcentage d'eau absorbée par les échantillons stockés dans les conditions ambiantes, de comparer les températures de dégradation entre le PLA pur et le nanocomposite, et de connaître le taux d'argile du nanocomposite, une analyse thermogravimétrique a été réalisée entre 20 et 600°C à la vitesse de 10°C/min sur les granulés de PLA-0 et de PLA-4-eau (Figure 72). Ces essais ont été menés sur des échantillons stockés dans les conditions ambiantes (environ 20°C et 60%HR) pendant plusieurs mois pour s'assurer notamment que la quantité d'eau absorbée soit la valeur à l'équilibre. Cette quantité, comme dans le cas du PA6, est déterminée par la perte de masse à 250°C. Elle est de 1.0% et 1.1% pour le PLA-0 et le PLA-4-eau respectivement. La différence entre les deux échantillons étant inférieure à la précision de l'essai, nous considérerons qu'ils comportent environ 1% d'eau à l'équilibre dans les conditions ambiantes.

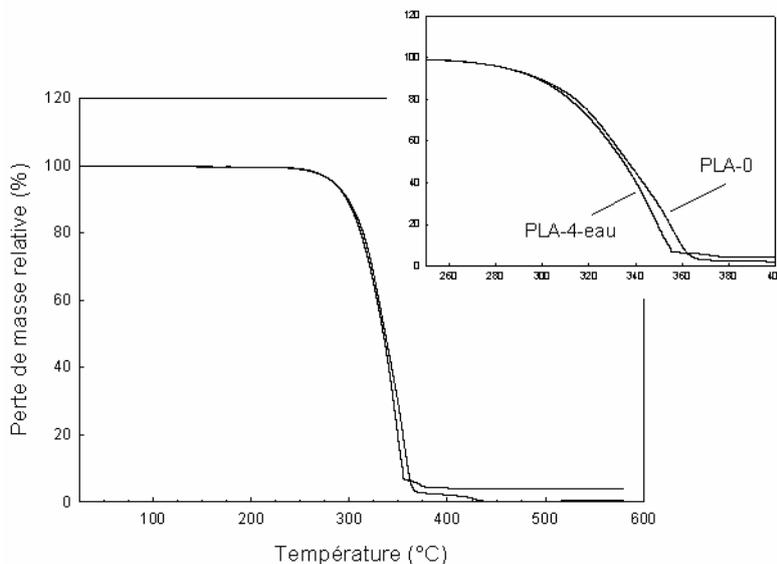


Figure 72. Analyses thermogravimétriques des échantillons de PLA-0 et PLA-4-eau.

En ce qui concerne la dégradation thermique de la matrice PLA, celle-ci intervient sur une plage de température comprise entre 280 et 380°C environ. Le zoom en haut à droite sur la Figure 72 permet de voir que les deux échantillons commencent à se dégrader à la même température, mais que cette dégradation est ensuite plus rapide de quelques degrés pour le nanocomposite. Ce résultat est quelque peu contraire aux résultats déjà évoqués dans la partie bibliographique où les auteurs observent généralement une augmentation de la température de décomposition en raison de bonnes interactions polymère/ argile et d'un chemin de diffusion plus long pour les produits de décomposition en présence d'argile. Cependant Chang et al. [87] avaient également mentionné, dans le cas du PLA, une forte diminution (34°C) de cette température en présence de 4% de Montmorillonite. L'étude des propriétés mécaniques indiquait cependant qu'une forte dégradation avait eu lieu au cours de l'élaboration des échantillons. Ici, la comparaison des indices de fluidité du PLA-0 et du PLA-4-eau indique une dégradation plus importante du nanocomposite. Cette dégradation est ainsi peut-être responsable de la légère diminution de la température de dégradation de la matrice.

Enfin, la masse du résidu à 580°C permet de connaître le taux d'argile contenu dans le nanocomposite. Celui-ci est de 3.9%.

V.5. Etude de la dispersion de l'argile

La dispersion de l'argile est évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB) et transmission (MET). Afin d'obtenir une vision globale de la répartition de l'argile, des clichés MEB à différents grossissements (en fonction de la taille des domaines d'argile) sont d'abord réalisés pour le PLA-4 et le PLA-4-eau (Figure 73).

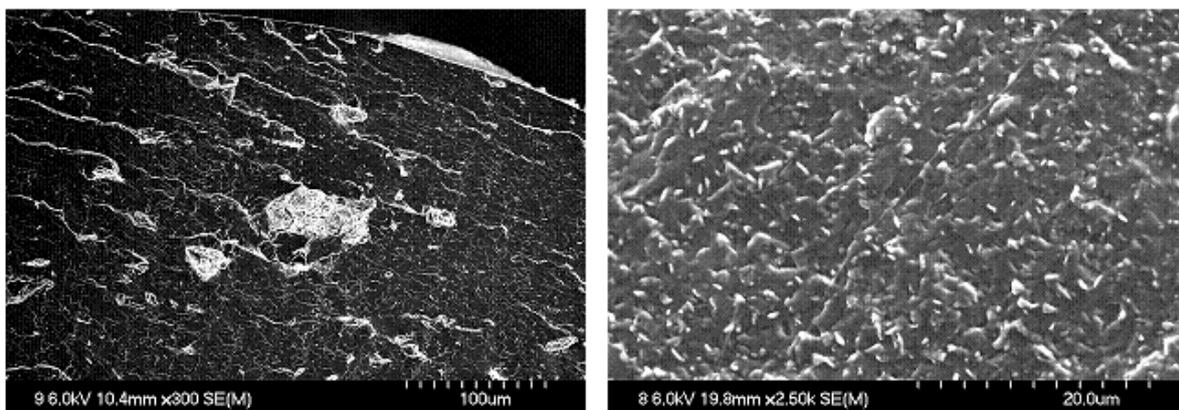


Figure 73. Clichés MEB des nanocomposites à 4wt%. A gauche, le PLA-4 (échelle 100µm), à droite, le PLA-4-eau (échelle 20µm).

La coupe à froid des joncs n'a pas été optimale ce qui explique la présence de reliefs blancs. Les particules d'argile apparaissent clairement sur chaque cliché avec un contraste blanc. Dans le cas du nanocomposite sans injection d'eau, l'argile est agglomérée sous la forme de particules de dimensions importantes comprises entre quelques µm et plusieurs dizaines de µm. Ceci signifie que l'argile n'est quasiment pas dispersée dans la matrice de PLA sous la seule action de la rotation des vis. En revanche, avec l'injection d'eau sous hautes pressions, l'argile se retrouve dispersée de façon homogène dans la matrice sous forme de tactoïdes ayant des dimensions latérales d'environ 2µm et des épaisseurs d'environ 100-200nm soit un facteur de forme de l'ordre de 10-20. L'injection d'eau, au cours de l'extrusion, permet donc de casser les interactions entre les feuillets d'argile et de disperser de manière homogène ces tactoïdes d'argile au sein de la matrice.

Pour mieux appréhender les dimensions des domaines d'argile et les distances inter-feuillets dans le cas du nanocomposite avec injection d'eau (PLA-4-eau), des clichés MET sont présentés en Figure 74. La vue d'ensemble permet de confirmer les dimensions des particules d'argile observées en MEB. L'épaisseur des tactoïdes est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nm. Le cliché pris à plus fort grossissement sur une particule d'argile permet de mesurer la période inter-feuillets. Celle-ci est d'environ 1.4nm alors que la période initiale mesurée par diffraction des rayons X sur l'argile non séchée est de 1.1nm. Ceci indique un gonflement partiel des feuillets d'argile par le PLA, par diffusion des chaînes de PLA dans les galeries interfoliaires. Le nanocomposite ainsi obtenu est donc bien intercalé avec une distribution homogène de tactoïdes ayant un facteur de forme de l'ordre de 10.

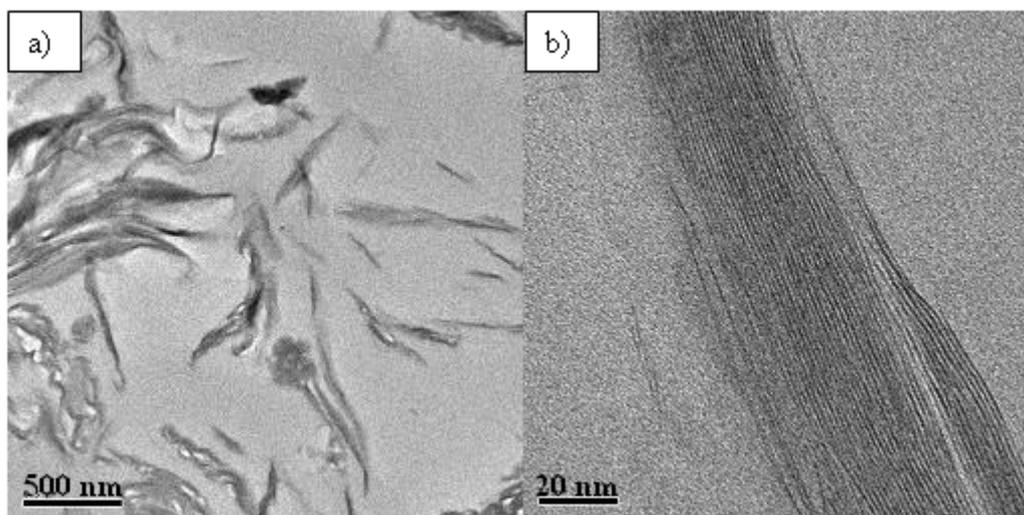


Figure 74. Clichés MET du PLA-4-eau. a) Vue générale, b) zoom sur une particule d'argile.

Dans la suite de ce manuscrit, seuls le PLA pur extrudé sans injection d'eau (PLA-0) et son nanocomposite à 4wt% extrudé avec injection d'eau (PLA-4-eau) seront caractérisés au travers de leur cinétique de cristallisation et de leurs propriétés mécaniques. Cependant, une attention particulière sera portée au fait que ces deux matériaux n'ont pas tout à fait les mêmes masses molaires. D'après les résultats de MFI, le nanocomposite s'est davantage dégradé et sa masse molaire doit être moins importante. Les cinétiques de cristallisation étant associée au niveau de mobilité, cette différence de masses molaires peut avoir une incidence.

V.6. Cinétique de cristallisation du PLA et de son nanocomposite

V.6.1. Effet de la mise en œuvre sur la cristallisation du PLA

Dans le cas du PA6, une différence très importante avait été identifiée entre la cristallisation d'un granulé de PA6 et celle du même échantillon mis en œuvre par micro-extrusion. Cette différence concernait la température de cristallisation, la forme de l'exotherme, mais aussi les phases cristallines formées.

Afin de mettre en évidence l'effet de la mise en œuvre sur la cristallisation du PLA, le granulé de PLA et les deux échantillons extrudés (PLA-0 et PLA-4-eau) subissent une première chauffe à 10°C/min jusqu'à 200°C suivi d'un maintien de 5 minutes à cette température puis d'un refroidissement toujours à 10°C/min. Les thermogrammes de la deuxième chauffe obtenus à 10°C/min sont présentés en Figure 75. Au cours du refroidissement, aucun exotherme n'est visible pour ces matériaux conformément au fait qu'avec 4.3% de la forme isomère D, le PLA étudié possède une cinétique de cristallisation très lente [95]. En revanche, la deuxième chauffe diffère entre le granulé et les échantillons extrudés.

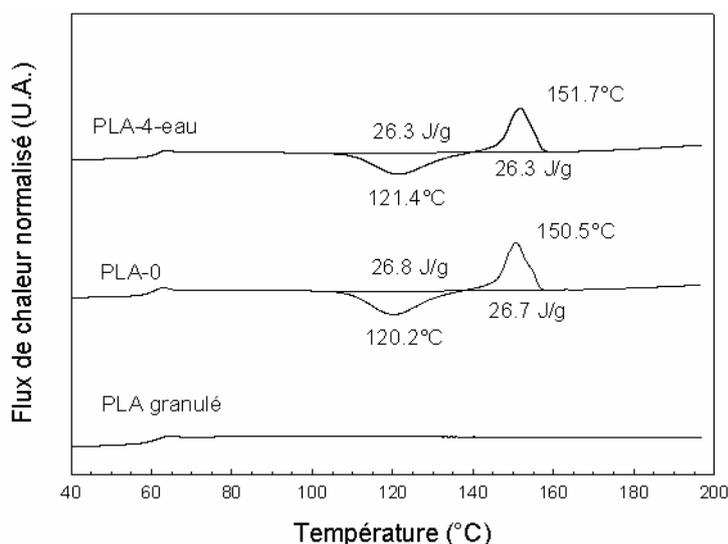


Figure 75. Secondes chauffes de différents échantillons de PLA. Les enthalpies indiquées tiennent compte de la présence d'argile pour le nanocomposite. (Endo ↑)

Tous les échantillons présentent un saut de capacité calorifique aux alentours de 60°C correspondant au passage de la transition vitreuse. Cette dernière est d'autant plus visible que tous les échantillons sont amorphes après refroidissement.

Le granulé de PLA ne présente aucun évènement thermique au cours de la deuxième chauffe et reste donc à l'état amorphe. Les échantillons extrudés ont un comportement différent. A partir de 100°C environ, on peut remarquer la présence d'un exotherme suivi d'un endotherme de fusion vers 150°C. L'exotherme, comme nous l'avons déjà vu dans la partie bibliographique, est un pic de cristallisation froide. Ces cristaux n'ont pu se former au cours du refroidissement dont la vitesse est trop rapide.

Une cristallisation froide avait également pu être identifiée dans le cas du PA6 trempé dans l'alcool (Figure 44), mais deux différences importantes existent entre ces deux polymères :

1) Alors que, dans le cas du PA6 trempé dans l'alcool, la cristallisation froide se produisait pour $T = T_g + 15^\circ\text{C}$, celle du PLA et de son nanocomposite intervient à $T = T_g + 60^\circ\text{C}$.

2) Dans le cas du PA6, la vitesse de refroidissement ($\sim 2000^\circ\text{C}/\text{min}$) était largement supérieure à la vitesse de la seconde chauffe ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). Dans le cas du PLA, la vitesse de refroidissement est la même que celle de la seconde chauffe.

La cristallisation froide du PLA n'a donc pas la même origine que celle évoquée pour le PA6. En raison de la très faible cinétique de cristallisation du PLA, on peut supposer qu'au cours du refroidissement, les germes obtiennent une stabilité et une taille critique à une température où la mobilité est trop faible pour la croissance des cristaux. Il faudra alors attendre la deuxième chauffe et une température d'environ 100°C pour que ces germes activés puissent croître.

Le taux de cristallinité correspondant à cette cristallisation froide, en tenant compte de la présence d'argile pour le nanocomposite, est de 28% pour les deux échantillons. Enfin, l'endotherme de fusion est simple et les enthalpies mesurées pour les deux échantillons extrudés sont équivalentes à celles de la cristallisation froide, justifiant bien que ces deux matériaux sont amorphes après refroidissement.

Une différence très importante entre le granulé de départ et les échantillons ayant subi une étape d'extrusion existe donc dans le cas du PLA. Deux explications peuvent justifier l'absence de cristallisation pour le granulé. La première est que les échantillons extrudés ont été dégradés au cours de la mise en œuvre comme en témoigne la diminution de masse molaire M_n de 137 000 à 122 000 g/mol pour le granulé et le PLA-0 respectivement. Les échantillons extrudés pourraient ainsi avoir une mobilité plus importante permettant la cristallisation froide. La deuxième explication est celle qui a déjà été avancée pour interpréter les différences observées entre les granulés et les échantillons micro-extrudés de PA6, à savoir que le cisaillement imposé par l'étape d'extrusion donne naissance à une organisation locale des chaînes qui va servir de site de nucléation et ainsi permettre de former des germes pouvant atteindre la taille critique. Compte tenu de la faible différence de M_n , il est plus raisonnable de privilégier la seconde hypothèse.

V.6.2. Détermination de la température de fusion d'équilibre (T_f^0)

L'écart de température entre la fusion des cristaux de PLA observée en DSC et celle de cristaux infiniment grands et parfaits peut permettre de comprendre certains phénomènes, notamment la possibilité d'assister à des mécanismes de fusion recristallisation. Afin de déterminer cette température T_f^0 dans le cas du PLA, les échantillons extrudés de PLA-0 sont fondus dans le four de la DSC pendant 5min à 200°C puis refroidis rapidement jusqu'à la température d'isotherme souhaitée. Les échantillons sont maintenus à cette température pendant 2h puis refroidis jusqu'à température ambiante. La chauffe suivant ce cycle permet de mesurer la température de fusion des cristaux formés au cours de l'isotherme. Les températures d'isotherme choisies se situent entre 90°C et 120°C. Au-delà de cette plage de températures, la cristallisation est beaucoup plus lente et la durée de cristallisation est alors trop importante. Les flux de chaleur au cours des isothermes ne sont pas présentés car la cinétique est très lente et la cristallisation n'est pas discernable. La Figure 76 correspond à la représentation d'Hoffman-Weeks dans le cas du PLA-0. Cette représentation consiste à reporter les températures de fusion mesurées en fonction de la température d'isotherme correspondante. La température de fusion d'équilibre est alors le point d'intersection entre la droite théorique $T_f = T_{\text{isotherme}}$ et la droite de régression linéaire des points expérimentaux. La

température d'équilibre ainsi déterminée est de $192 \pm 7^\circ\text{C}$ et se situe dans la même gamme de température que celle déjà évoquée dans la partie bibliographique ($196\text{-}215^\circ\text{C}$) [79, 106, 107].

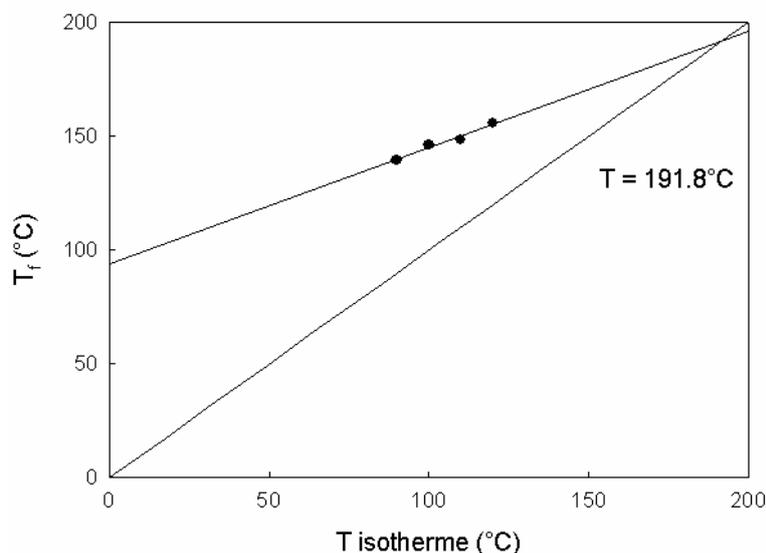


Figure 76. Représentation d'Hoffman-Weeks pour le PLA-0.

V.6.3. Cinétique de cristallisation du PLA et de son nanocomposite

Afin de comparer les cinétiques de cristallisation entre le PLA et son nanocomposite, différentes vitesses de refroidissement après un maintien de 5min à 200°C ont été appliquées. Les échantillons étudiés sont le PLA-0 et le PLA-4-eau. Les vitesses de refroidissement varient entre 0.1 et $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Il n'est pas possible de mesurer directement l'enthalpie de cristallisation à partir du thermogramme de refroidissement. En effet, pour les vitesses de refroidissement les plus élevées, les échantillons n'ont pas le temps nécessaire pour cristalliser, d'où l'absence d'exotherme de cristallisation. D'un autre côté, les variations du flux de chaleur sont moins importantes pour les vitesses de refroidissement les plus faibles et donc le signal correspondant à la cristallisation est noyé dans le bruit de fond. Les taux de cristallinité seront donc déterminés au cours de la 2^{ème} chauffe en mesurant la différence d'enthalpie entre le pic de fusion et le pic de cristallisation froide. La Figure 77 fournit un exemple d'une courbe de refroidissement à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ suivit d'une chauffe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ d'un échantillon de PLA-0. Aucun signal de cristallisation n'est détectable au cours du

refroidissement. Pourtant à cette vitesse, le PLA a pu partiellement cristalliser comme l'indique la différence d'enthalpie entre l'endotherme de fusion et le pic de cristallisation froide (5.4 J/g soit un taux de cristallinité de 6% environ).

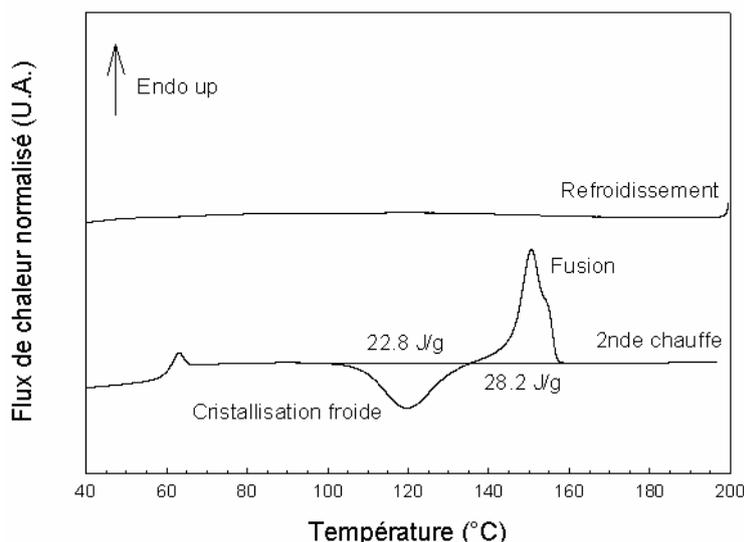


Figure 77. Thermogrammes DSC présentant le refroidissement à 2°C/min et la chauffe suivante à 10°C/min d'un échantillon de PLA-0. (Endo ↑)

Les taux de cristallinité obtenus à 0.1°C/min sont respectivement de 43 et 37 % pour le PLA-0 et le PLA-4-eau et sont équivalents à ceux qui ont été mesurés après une cristallisation isotherme d'1h à 120°C. Le taux de cristallinité maximum accessible pour chaque échantillon est donc atteint à la vitesse de 0.1°C/min. Le fait que le taux de cristallinité du nanocomposite soit inférieur à celui du PLA pur avait déjà été évoqué dans la partie bibliographique. Etant donné que ces deux échantillons n'ont pas rigoureusement le même taux de cristallinité maximal, il est préférable de représenter la fraction cristallisée en fonction de la vitesse de refroidissement. Cette fraction cristallisée est calculée en divisant le taux de cristallinité mesuré à une vitesse de refroidissement donnée par le taux de cristallinité maximal déterminé à 0.1°C/min pour chaque échantillon. Ces résultats sont présentés en Figure 78. Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 5°C/min, le PLA et son nanocomposite sont amorphes. Des vitesses de refroidissement plus faibles sont donc nécessaires pour permettre la cristallisation du PLA. Dans ces conditions de cristallisation, il apparaît que le PLA pur

crystallise plus rapidement que son nanocomposite pour chaque vitesse de refroidissement. Ceci indique que l'argile n'a pas d'effet nucléant sur le PLA et que la présence d'argile diminue la cinétique globale de cristallisation.

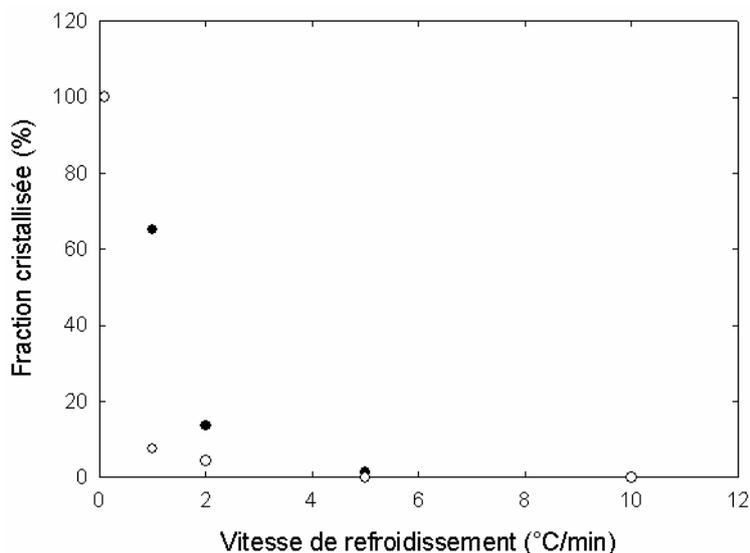


Figure 78. Evolution de la fraction cristallisée en fonction de la vitesse de refroidissement. (● PLA-0 ; ○ PLA-4-eau)

V.6.4. Mise en évidence du phénomène de fusion recristallisation

Après le cycle standard (1^{ère} chauffe à 10°C/min, 5min à 200°C puis refroidissement à la même vitesse), les échantillons de PLA-0 subissent une 2^{ème} chauffe à différentes températures. Les thermogrammes sont présentés en Figure 79.

Comme les variations du flux de chaleur sont liées à la vitesse, l'amplitude des pics à 2°C/min est plus faible qu'à 10°C/min. Le fait de diminuer la vitesse de chauffe se traduit d'abord par un déplacement du pic de cristallisation froide vers les températures plus faibles. Ce comportement est classique pour un phénomène de cristallisation. En ce qui concerne la fusion de ces cristaux, les enthalpies de fusion et de cristallisation sont dans chaque cas semblables soulignant qu'après un refroidissement à 10°C/min, les échantillons de PLA-0 sont amorphes. En revanche, l'endotherme est simple à 10°C/min alors qu'il est double à 2°C/min. Le premier pic se situe à 148°C et le second à 156°C alors que la fusion intervient à 152°C lorsque l'endotherme est simple. Ce comportement est typique d'un phénomène de

fusion recristallisation, dont la manifestation dans le cas présent est d'autant plus compréhensible que la fusion des cristaux a lieu assez loin de la température de fusion d'équilibre.

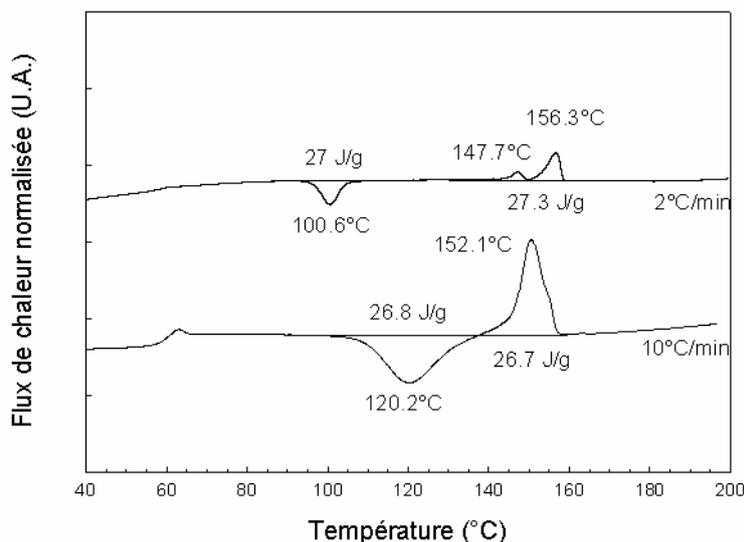


Figure 79. Deuxièmes chauffes des échantillons de PLA-0 réalisées à 2 et 10°C/min. (endo ↑).

Afin de préciser ce phénomène, des échantillons de PLA-0 et de PLA-4-eau subissent un refroidissement à 10°C/min pour obtenir des matériaux amorphes puis sont chauffés à des vitesses variant de 2 à 10°C/min. Les évolutions des enthalpies de fusion de chaque pic en fonction de la vitesse de chauffe sont regroupées dans le Tableau 22. Quels que soient la vitesse de chauffe ou l'échantillon considéré, le taux de cristallinité issu de la cristallisation froide est relativement constant, comme on peut en juger en additionnant les enthalpies de fusion des deux pics pour chaque vitesse de chauffe. Néanmoins, à 2°C/min, le premier pic est le moins important au profit du second. L'inverse se produit à 10°C/min. Ces observations sont en accord avec un phénomène de fusion recristallisation. En effet, le premier pic correspond à la différence de l'enthalpie de fusion des cristaux formés au cours de la cristallisation froide et de l'enthalpie de cristallisation des nouveaux cristaux. A faibles vitesses de chauffe, la recristallisation peut être importante, ce qui donne naissance à davantage de nouveaux cristaux dont la fusion correspond au second pic.

v chauffe (°C/min)	PLA-0 (1er)	PLA-0 (2nd)	PLA-4-eau (1er)	PLA-4-eau (2nd)
2	6	20.7	6.8	20.5
5	13.5	13.5	13.5	13.5
10	26.7	-	26.2	-

Tableau 22. Evolution des enthalpies de fusion exprimées en J/g en fonction de la vitesse de chauffe après un refroidissement à 10°C/min pour le PLA pur et son nanocomposite.

Une technique permettant de séparer les phénomènes de cristallisation et de fusion est la DSC modulée. Une modulation de $\pm 1^\circ\text{C}$ avec une période de 60s appliquée sur une rampe de température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ a été réalisée dans le cas du PLA-0 et présentée en Figure 80. Il apparaît que le premier pic de fusion visible sur le flux de chaleur total se décompose en une fusion sur le signal réversible et en une cristallisation sur le signal non réversible. Ceci vient donc confirmer l'hypothèse de la présence d'un mécanisme de fusion recristallisation dans le cas du PLA.

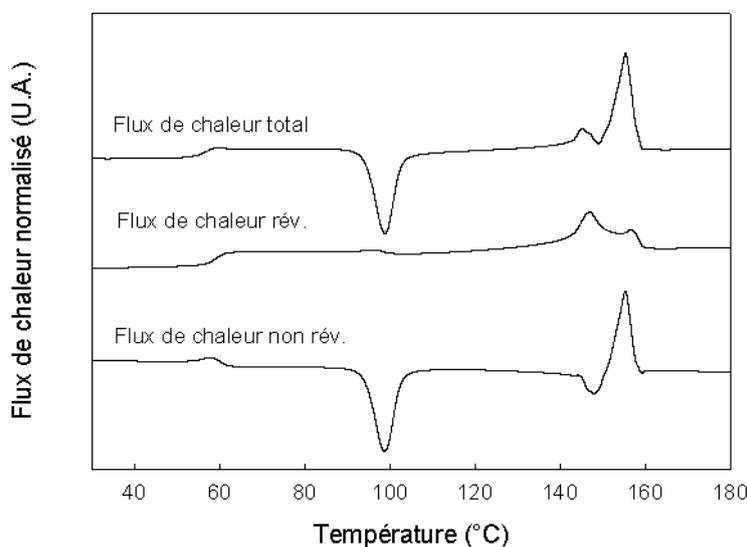


Figure 80. Thermogrammes DSC modulée du PLA-0. (Endo ↑).

V.7. Conclusions concernant l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites PLA/argile non modifiée

Des échantillons de PLA pur et des nanocomposites PLA/argile non modifiée ont été élaborés en utilisant le procédé d'injection d'eau sous hautes pressions. Les mesures de masses molaires ou d'indices de fluidité de ces matériaux ont permis de mettre en évidence la dégradation du Poly (acide lactique) au cours de l'élaboration en extrudeuse. Le fait d'injecter de l'eau en cours d'extrusion n'engendre pas de dégradation supplémentaire dans le cas du PLA pur et limite même la dégradation dans le cas du nanocomposite à 4% d'argile. Dans le cas de l'injection d'eau, on observe un échauffement et un couple machine moins importants. Nous émettons l'hypothèse que les molécules d'eau jouent un rôle lubrifiant entre les feuillets d'argile et les chaînes de PLA. L'injection d'eau permet ainsi d'obtenir des systèmes intercalés sous forme de tactoïdes ayant des épaisseurs de l'ordre de 100-200nm.

L'étude de la cristallisation de ces systèmes a permis de dégager plusieurs points :

- en raison de la présence de 4.3% de la forme isomère D, tous les échantillons de PLA ont une cinétique de cristallisation lente qui engendre des matériaux amorphes après un refroidissement à 10°C/min,
- le passage en extrudeuse est responsable d'une diminution de masses molaires très faible et induit probablement une organisation locale des chaînes qui se traduit par une cristallisation froide au cours de la 2nde chauffe,
- la cinétique de cristallisation du nanocomposite à 4% d'argile est plus lente que celle de PLA pur. Non seulement l'argile n'a pas d'effet nucléant mais elle semble constituer un obstacle à la croissance cristalline,
- un phénomène de fusion recristallisation est mis en évidence pour les faibles vitesses de chauffe.

Dans une seconde étape qui fait l'objet du chapitre VI, les échantillons de PLA pur sans injection d'eau (PLA-0) et du nanocomposite à 4% d'argile non modifiée obtenu par le procédé d'injection d'eau sous hautes pressions (PLA-4-eau) sont retenus pour la production de films et l'évaluation de leur comportement mécanique.

Chapitre VI

**Relations Structure -
propriétés des films de PLA
et PLA/argile**

VI. Relations Structure - propriétés des films de PLA et PLA/argile

VI.1. Elaboration des films par extrusion en filière plate

Les films ont été élaborés au moyen de la micro-extrudeuse et d'une filière plate à partir des granulés de PLA-0 (PLA pur sans injection d'eau) et de PLA-4-eau (nanocomposite à 4% d'argile avec injection d'eau). L'extrusion est réalisée de façon continue à 190°C et 100rpm, c'est-à-dire sans re-circulation de la matière fondue contrairement aux cas des joncs de PA6 micro-extrudés. En sortie de filière, les films sont refroidis par de l'air insufflée en faible quantité avant d'être enroulés. La vitesse de rotation et le couple du rouleau ont été ajustés progressivement pour obtenir une épaisseur régulière d'environ 70-100µm pour chacun des films. Les directions principales des films sont définies à la Figure 81. Les dénominations « tranche » et « face » indiquent la direction du faisceau incident pour les expériences de diffraction X et les observations de microscopie.

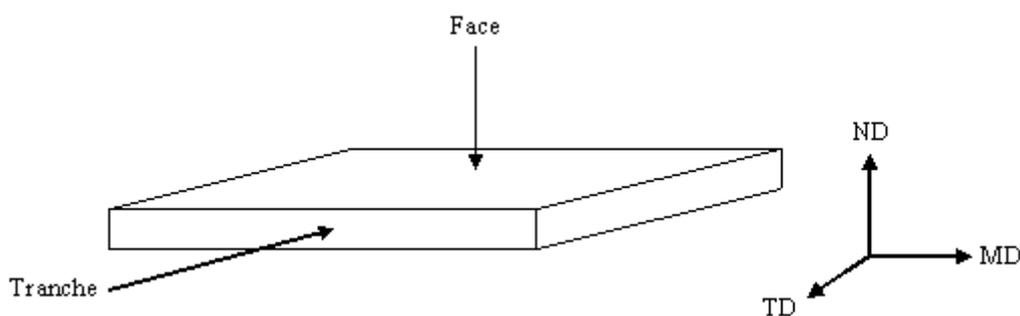


Figure 81. Définition des directions principales des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

VI.2. Caractérisation des films

VI.2.1. Comportement thermique

La Figure 82 présente la première chauffe à 10°C/min des films de PLA-0 et de PLA-4-eau.

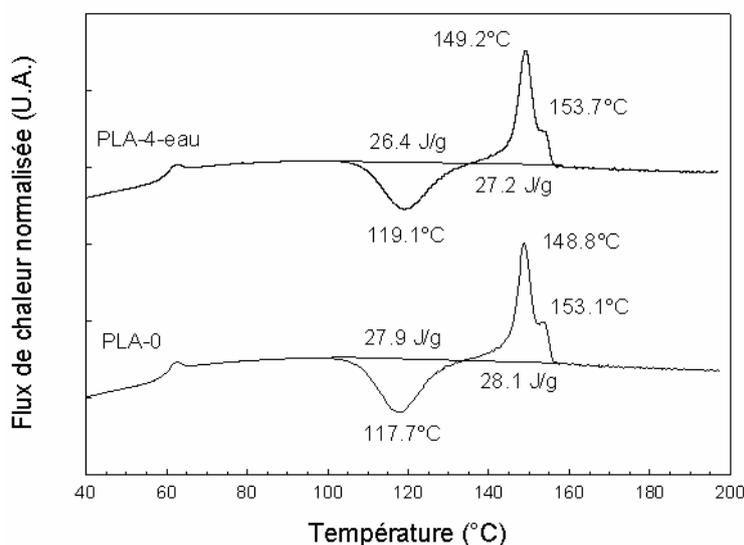


Figure 82. Thermogrammes des premières chauffés des films de PLA-0 et PLA-4-eau. (Endo ↑).

Les deux films présentent un saut de T_g aux alentours de 60°C , un exotherme de cristallisation froide et un endotherme de fusion.

La concordance entre l'enthalpie de cristallisation et celle de fusion dans chaque cas indique que les films sont amorphes après mise en œuvre.

Ces thermogrammes sont à comparer avec ceux des granulés de PLA-0 et PLA-4-eau (cf. Figure 75) qui ont servis à l'élaboration des films. Les films possèdent un endotherme de fusion double avec un second pic à 153°C environ, alors que les granulés équivalents présentent un endotherme simple. De plus, la comparaison des températures de cristallisation froide indique que celle-ci sont plus faibles de 2.5°C dans le cas des films. Ces éléments rappellent le mécanisme de fusion-recristallisation identifié au chapitre précédent (cf. § V.6.4). Afin de voir si ce phénomène est dû aux conditions de refroidissement des films, les secondes chauffés des films de PLA-0 et de PLA-4-eau sont présentées en Figure 83.

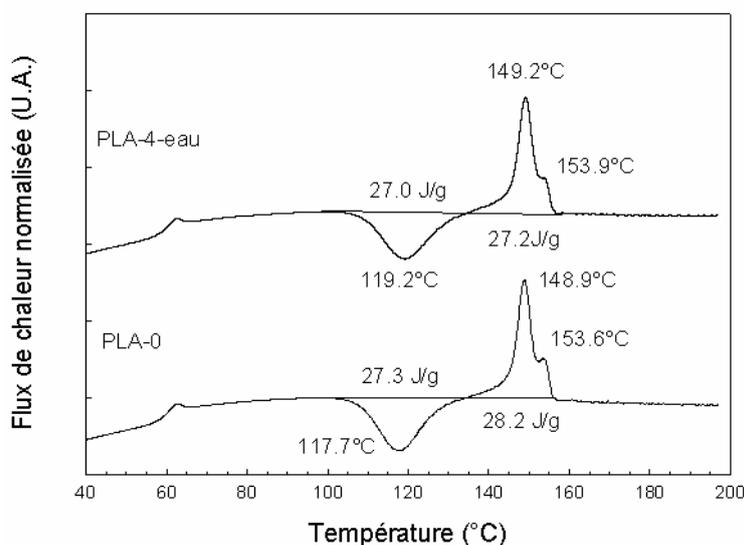


Figure 83. Secondes chauffes des films de PLA-0 et PLA-4-eau (Endo ↑).

Les thermogrammes des secondes chauffes sont très similaires à ceux des premières chauffes, ce qui implique que la présence d'un endotherme de fusion double et d'une température de cristallisation froide plus faible n'est pas le résultat des conditions de mise en œuvre des films, mais est bien à mettre en relation avec la diminution des masses moléculaires des chaînes de PLA avant et après élaboration des films. Pour avoir une idée de cette dégradation, considérons les travaux de Paul et al. qui ont mis en évidence la diminution de la température de la cristallisation froide en fonction de la dégradation par hydrolyse du PLA et de nanocomposites PLA/argile [127]. Dans cette étude, la température de cristallisation froide du nanocomposite à 3% de cloisite 30B diminue de 115 à 112.5°C lorsque la masse molaire moyenne en nombre M_n diminue de 45000 à 43000 g/mol. La dégradation des films de PLA-0 et PLA-4-eau est donc a priori très faible.

VI.2.2. Caractérisation structurale

Les films de PLA-0 et PLA-4-eau ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La figure 84 présente les clichés pris par la face comme défini à la Figure 81. On peut noter que les films de PLA pur et PLA nanocomposite sont isotropes dans le plan MD-TD avec un halo

amorphe centré autour de $2\theta = 15^\circ$ confirmant que les deux films sont amorphes après mise en oeuvre.

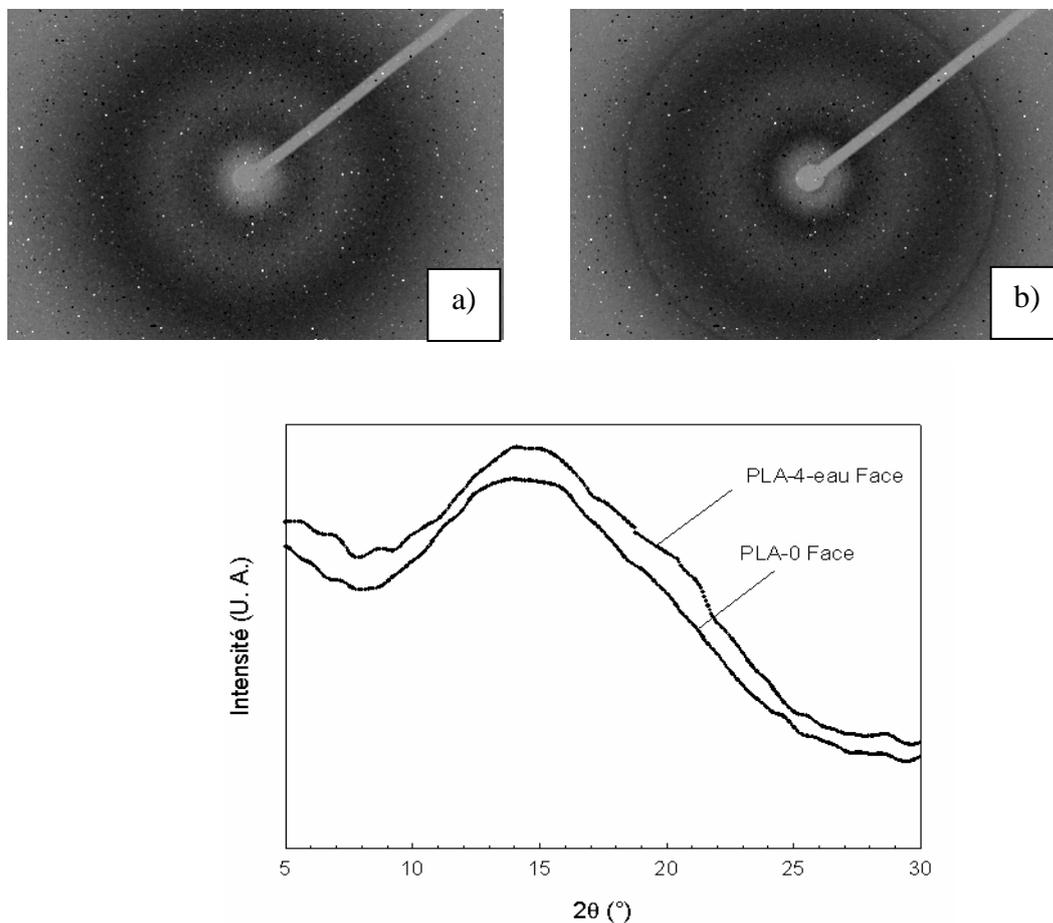


Figure 84. Clichés de diffraction des rayons X des films pris de face. a) PLA-0 , b) PLA-4-eau.

Les mêmes clichés ont été réalisés par la tranche (plan MD-ND) et sont présentés en figure 85. Là encore, le halo centré autour de $2\theta = 15^\circ$ indique que le film de PLA pur est amorphe et isotrope dans ce plan. Concernant le film nanocomposite, comme dans le cas des films de PA6 nanocomposites étudiés au chapitre IV, le cliché pris sur la tranche révèle une orientation préférentielle des plaquettes d'argile parallèles dans l'épaisseur du film. A partir, de ce cliché, le profil d'intensité pris le long de l'équateur est comparé avec celui obtenu sur l'argile seule en figure 86.

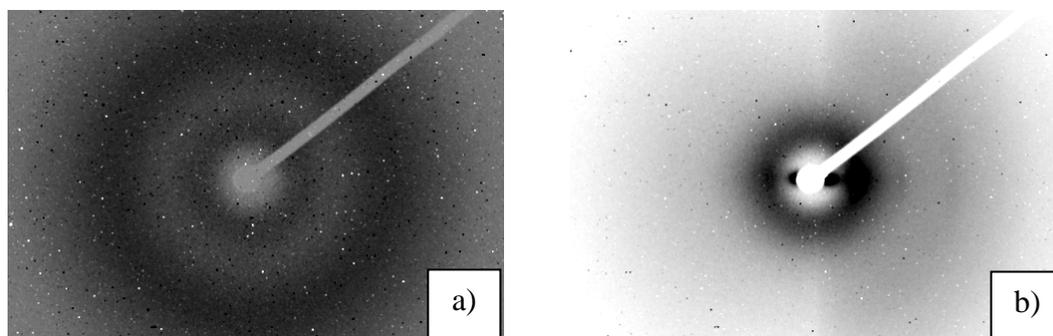


Figure 85 : Clichés de diffraction X des films pris selon la tranche. a) PLA-0, b) PLA-4-eau.

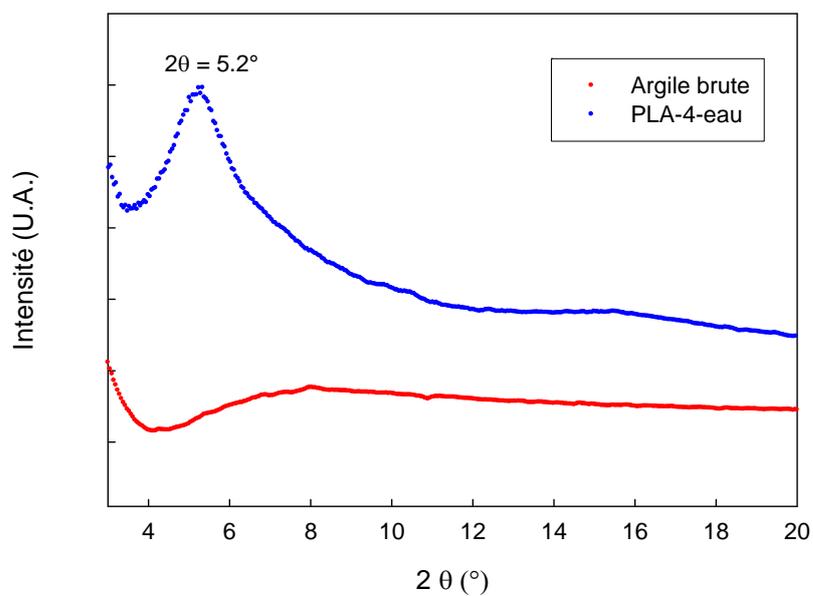


Figure 86. Diffractogrammes du film de PLA-4-eau pris selon la tranche en comparaison avec celui de l'argile seule.

L'argile brute, non séchée ici, possède une diffraction relativement large centrée autour de 8° , soit une distance interfoliaire d_{001} de l'ordre de 1.1nm. Ce diffractogramme se distingue de celui d'une argile modifiée qui possède en général une diffraction moins large située à des angles plus faibles.

En comparaison à l'argile brute, les plaquettes d'argile présentes dans le film de PLA-4-eau possède un d_{001} plus important (1.7nm environ) en accord avec les observations MET des granulés correspondants (figure 74).

Les films nanocomposites soumis à la diffraction des rayons X ont été préalablement séchés pour pouvoir être comparés à ceux observés par microscopie en transmission où le vide régnant dans la chambre a pour effet de sécher les films de faibles épaisseurs comme c'est le cas ici. La diffraction des rayons X a également été menée sur des films non séchés révélant une distance interfoliaire légèrement plus importante ($d_{001} = 1.9\text{nm}$) rappelant que l'argile est susceptible de pouvoir être gonflée en présence d'eau.

Les résultats de diffraction doivent être couplés à des observations en microscopie en transmission. Cette technique permet d'évaluer le facteur de forme des tactoïdes d'argile à des grossissements faibles et de déterminer la distance interfoliaire à des grossissements plus importants. Des clichés MET sont regroupés en figure 87.

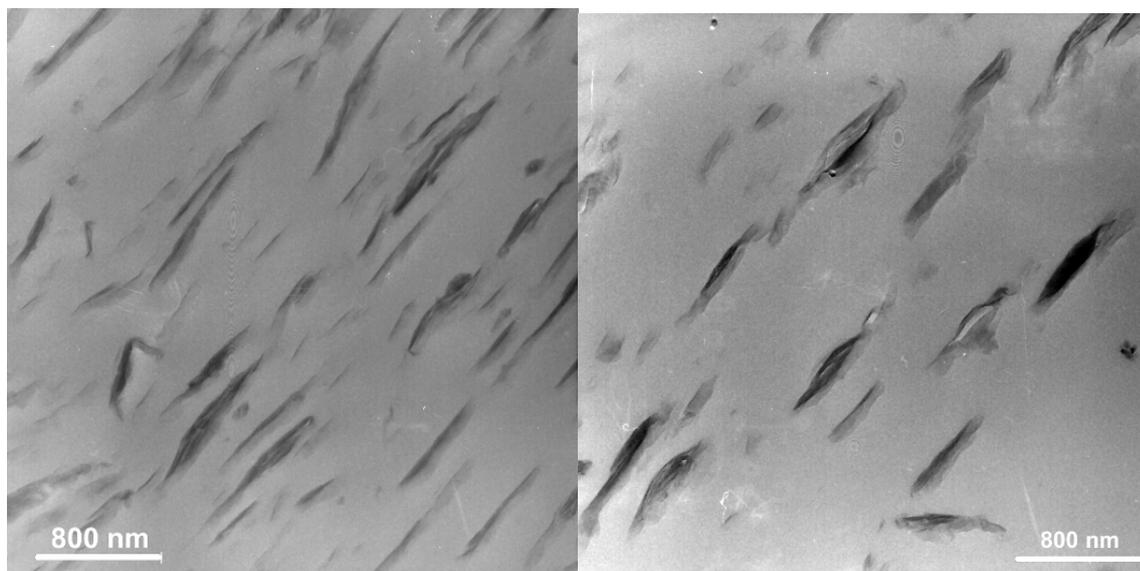


Figure 87. Clichés MET typiques des films de PLA-4-eau observés selon la tranche.

Premier constat, ces clichés valident les résultats de diffraction concernant l'orientation préférentielle des feuillets parallèles à l'épaisseur du film.

Les mesures d'épaisseurs et de largeurs réalisées sur 37 tactoïdes d'argile indiquent que le facteur de forme de ces objets varie entre 5 et 38 avec une valeur moyenne de 13 et une

valeur médiane de 9 en accord avec les observations MEB de la figure 73. On peut ainsi imaginer des feuillets d'argile qui ont glissé les uns par rapport aux autres, permettant d'obtenir un facteur de forme tout à fait intéressant.

Les mêmes clichés à plus forts grossissements sont regroupés en figure 88.

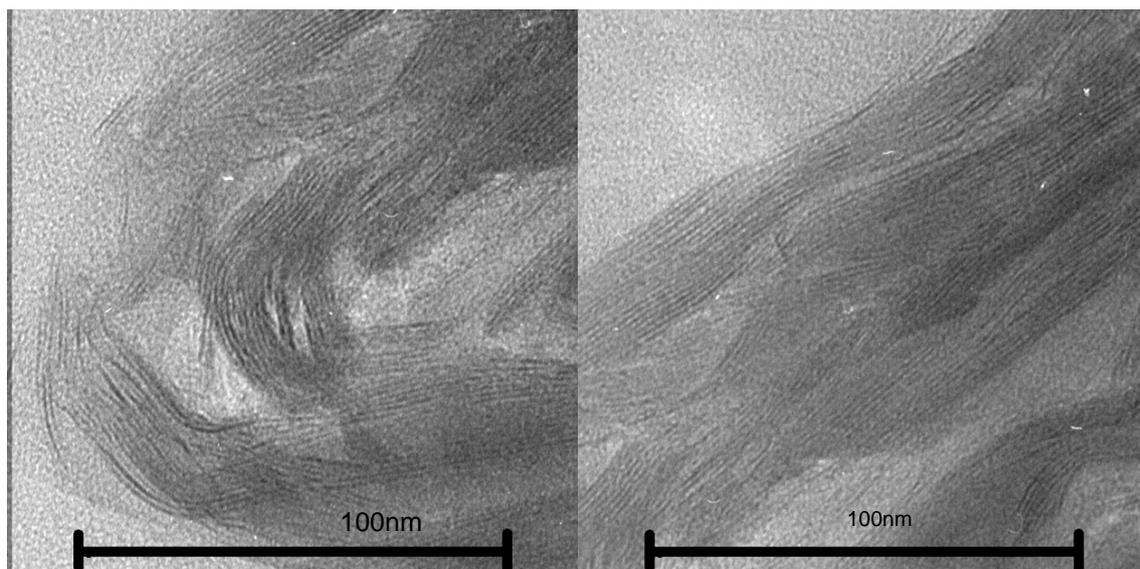


Figure 88. Différents clichés MET présentant la répartition des feuillets d'argile au sein des tactoïdes.

Ces clichés permettent de mesurer la période des feuillets d'argile d_{001} . Celle-ci est de l'ordre de 1.5-1.7nm en accord avec les résultats de diffraction X. L'argile est donc intercalée avec un facteur de forme de 10-20.

Il est également intéressant de noter que la période a tendance à augmenter pour les feuillets situés en périphérie des tactoïdes avec un d_{001} pouvant atteindre 3.8nm. Ainsi, on peut proposer le schéma suivant pour expliquer l'obtention d'un nanocomposite intercalé dans le cas du PLA-4-eau. Tout d'abord, l'injection d'eau est supposée gonfler les particules d'argile. Ensuite, sous l'action du cisaillement, la régularité de l'empilement des feuillets d'argile en périphérie des particules d'argile est rompue permettant la diffusion des chaînes de polymère entre les feuillets d'argile. Enfin, on peut penser que la durée du cisaillement est

insuffisante pour permettre d'augmenter très fortement la période des feuillettes au cœur des tactoïdes et conduire ainsi à l'exfoliation du système PLA - argile.

Ces résultats doivent cependant être relativisés par les limites de l'utilisation du MET et notamment par le problème de contraste. Pour avoir un contraste maximal, il faut que les feuillettes soient parallèles au faisceau incident [128]. Si les feuillettes sont légèrement inclinées, ceux-ci apparaîtront de couleur sombre (gris-noir) avec une largeur supérieure à la réalité. Ce phénomène impose donc une incertitude sur les mesures de distance.

Ces résultats permettent à nouveau de dire que le PLA-4-eau est intercalé avec des tactoïdes dont la période est de 1.5-1.7nm.

VI.3. Propriétés mécaniques des films

VI.3.1. Comportement viscoélastique

Le comportement viscoélastique des films de PLA pur et de son nanocomposite à 4% est présenté en Figure 89. Les éprouvettes sont prélevées dans le sens machine. Les courbes ne sont présentées que jusqu'à 80°C car, à la vitesse de 1°C/min, la cristallisation froide a lieu dès cette température. L'appareil a alors des problèmes de régulation en force donnant des résultats peu fiables et peu reproductibles.

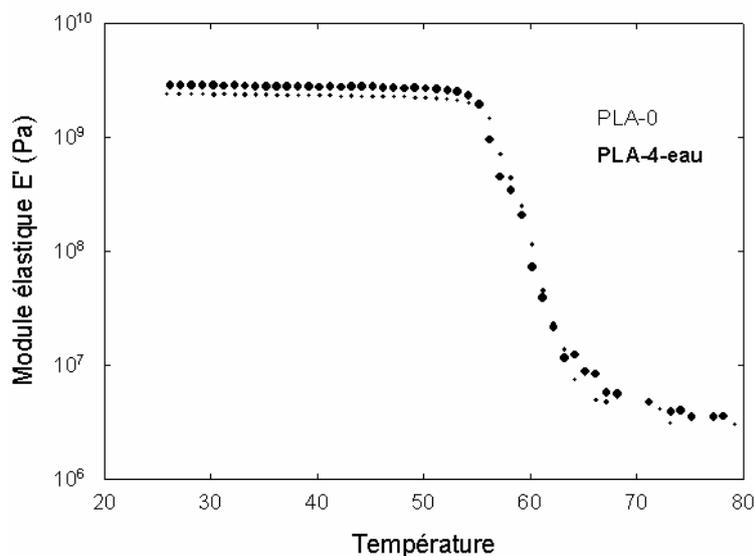


Figure 89. Evolution du module élastique des films de PLA-0 et PLA-4-eau en fonction de la température. $\varepsilon = 0.1\%$, $f = 1\text{Hz}$, $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les deux films possèdent une température de transition vitreuse à peu près identique en accord avec les thermogrammes de la Figure 83. Les modules à 25°C sont de 2.4 et 2.9 GPa pour le film de PLA pur et son nanocomposite respectivement. L'ajout de 4% d'argile non modifiée répartie sous forme de tactoïdes permet donc d'obtenir un gain de module élastique de 21% en accord avec les résultats de Maiti et al. ou d'Ogata et al. [13, 84] dans le cas de systèmes intercalés. Au-delà de la transition vitreuse, le niveau de module est quasi-identique et le gain de module est inférieur à 5%. Ce résultat vient renforcer l'interprétation de Masenelli-Varlot et al. [73], à savoir que le gain de module au-delà de Tg dépend fortement des interactions polymère-renfort. Dans le cas des systèmes PLA-argile non modifiée, les interactions sont très faibles d'où un gain de module de quelques pourcents. Dans le cas des films de PA6 du chapitre 4, cette augmentation de module était de 170% en rapport avec les fortes interactions polymère-argile et notamment la cristallisation de la phase γ à la surface des plaquettes conduisant probablement à la formation d'un chemin de percolation.

VI.3.2. Comportement en traction uniaxiale

VI.3.2.1. Déformation à 23°C

Etant donné que le PLA n'absorbe pas beaucoup d'eau dans les conditions ambiantes (moins de 1%), les échantillons ne subissent pas de conditionnement particulier et ne sont donc pas séchés. D'autre part, la faible largeur des films élaborés au moyen de la filière plate ne permet de découper les haltères que dans le sens machine (sens d'extrusion).

Les essais sont d'abord réalisés à 23°C avec une vitesse de déformation initiale de 10^{-2} s^{-1} . La Figure 90 présente les courbes contrainte - déformation obtenues dans ces conditions pour les films de PLA-0 et de PLA-4-eau.

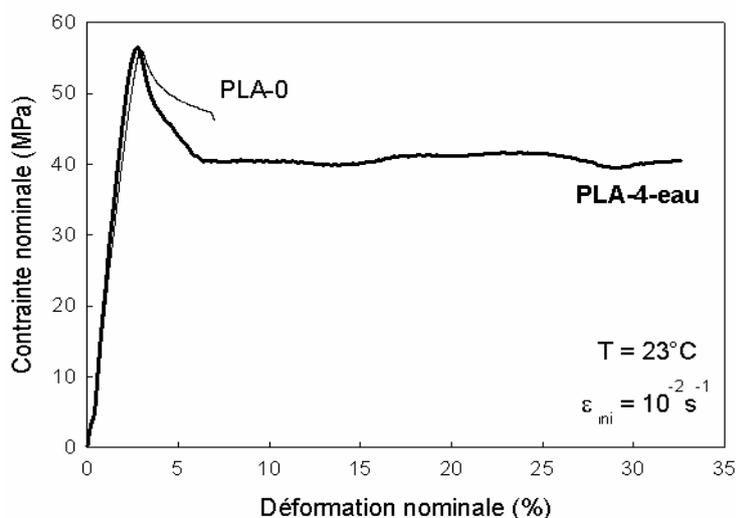


Figure 90. Courbes contrainte - déformation du film de PLA (PLA-0) et du film de PLA nanocomposite (PLA-4-eau) obtenues à 23°C avec une vitesse de déformation initiale de 10^{-2} s^{-1} .

Les modules déterminés à partir de la pente de la zone élastique entre 0 et 3% de déformation sont de 2.0 et 2.5 GPa pour le PLA pur et son nanocomposite respectivement. Ces résultats confirment ceux de DMA avec une augmentation du module de 25% à l'ambiante.

A la fin du domaine élastique, les deux films possèdent une contrainte seuil d'environ 55 MPa. Le film de PLA pur présente une rupture fragile dès l'apparition de la striction et la

déformation à rupture ne dépasse pas 10%, alors que la striction se propage partiellement dans le cas du nanocomposite possédant une déformation nominale à rupture de 30-35%. Le recours au marquage permet de mesurer localement en post mortem une déformation vraie de 200-250%. La déformation plastique du film nanocomposite s'accompagne d'un fort blanchiment. Afin de relier le comportement mécanique observé et les mécanismes de plasticité, les films après déformation sont préparés en vue d'une observation au MEB. Pour cela, après déformation du film au taux souhaité, une amorce de fissure est réalisée au centre de la tête d'haltère de l'éprouvette, puis le film est plongé durant plusieurs minutes dans un bain d'azote liquide. Enfin, la fissure initiale est propagée longitudinalement selon le mode III tel que représenté en Figure 91. Cette préparation permet ainsi d'observer les films la tranche au centre de l'éprouvette.



Figure 91. Schéma représentatif du mode d'ouverture de la fissure (III) dans le cas des films déformés pour observation au MEB.

La Figure 92 présente le cliché MEB du film nanocomposite ainsi préparé déformé localement à 200% à température ambiante.

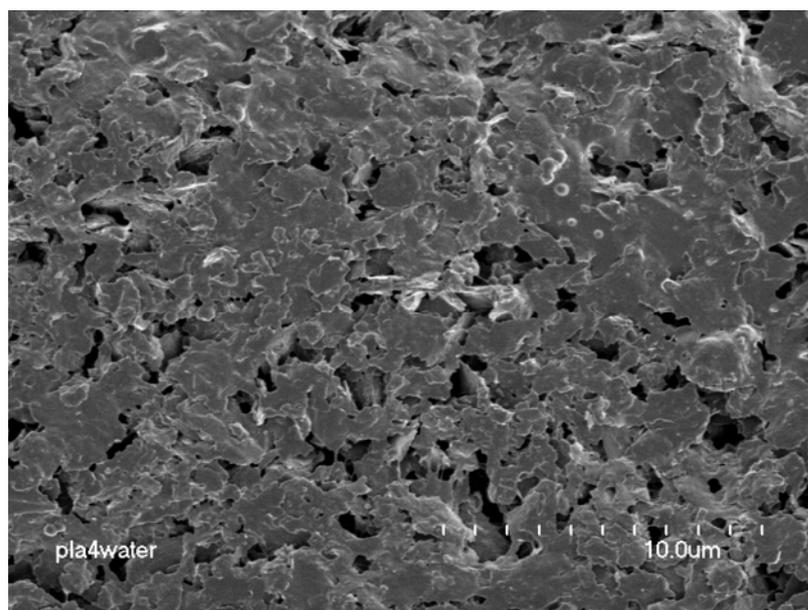


Figure 92. Cliché MEB du film de PLA-4-eau observé selon la tranche. Déformation locale de l'ordre de 200%.

Le cliché MEB permet d'identifier un phénomène de cavitation vraisemblablement à proximité des tactoïdes d'argile comme étant à l'origine du blanchiment. Ce mécanisme de déformation peut, comme dans le cas du PVDF [129], donner lieu à un mécanisme de dissipation d'énergie permettant ainsi d'éviter la rupture prématurée du film.

Les polymères amorphes peuvent se déformer plastiquement par la formation de crazes ou par l'apparition de bandes de cisaillement. En général, ces mécanismes dépendent de paramètres moléculaires et notamment de la masse entre enchevêtrement. Dans le cas d'un polymère possédant une masse entre enchevêtrement importante (cas du Polystyrène), le mécanisme principal est le crazing. A l'opposé, dans le cas d'une masse entre enchevêtrement faible (cas du Polycarbonate), la déformation s'accompagne de bandes de cisaillement.

Stoclet [130] a étudié les mécanismes de plasticité de films de PLA pur par Microscopie à Force Atomique (AFM). Ces films, dont la matrice PLA est la même que celle de cette étude, possèdent une épaisseur de 200 μ m et ont été obtenus par extrusion gonflage. A 23°C, les films de PLA possèdent un comportement fragile associé à la formation de crazes. Dès 35°C et jusqu'à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, un mode mixte composé de crazes et de bandes de cisaillement a pu être identifié.

VI.3.2.2. Déformation à 45°C

Les films sont maintenant déformés dans les mêmes conditions à 45°C, température plus élevée que précédemment mais toujours inférieure à la température de transition vitreuse. Les courbes contrainte - déformation sont présentées en Figure 93.

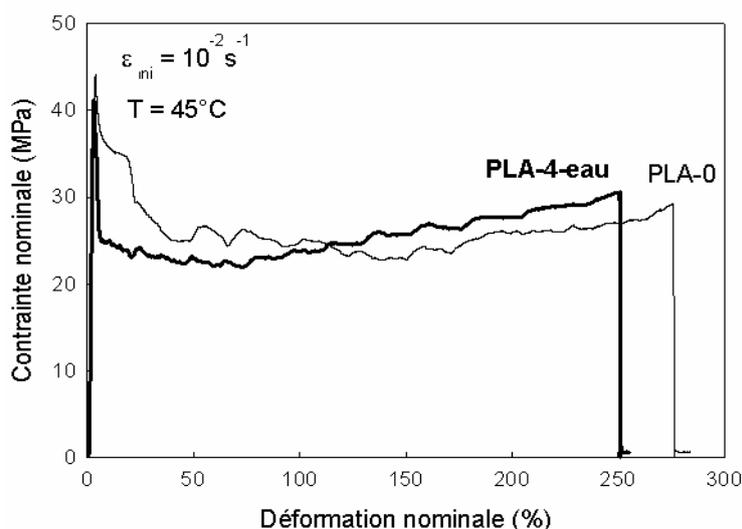


Figure 93. Courbes contrainte - déformation des films de PLA-0 et PLA-4-eau à 45°C.

A 45°C, les films de PLA-0 et PLA-4-eau n'ont plus le comportement fragile qu'ils pouvaient avoir à 23°C. La striction se propage entièrement et les échantillons cassent avant la phase de consolidation. Les déformations à rupture sont équivalentes pour les deux types de film et sont proches de 250-300%. Cette déformation à rupture correspond en fait à celle mesurée localement dans le cas du nanocomposite déformé à 23°C. Enfin, la déformation du film nanocomposite s'accompagne là encore d'un blanchiment.

Les clichés MEB du film nanocomposite préparé comme décrit précédemment, après déformation à 200%, sont présentés en Figure 94. Ces deux clichés mettent en évidence une intense fibrillation ainsi qu'une cavitation de l'échantillon.

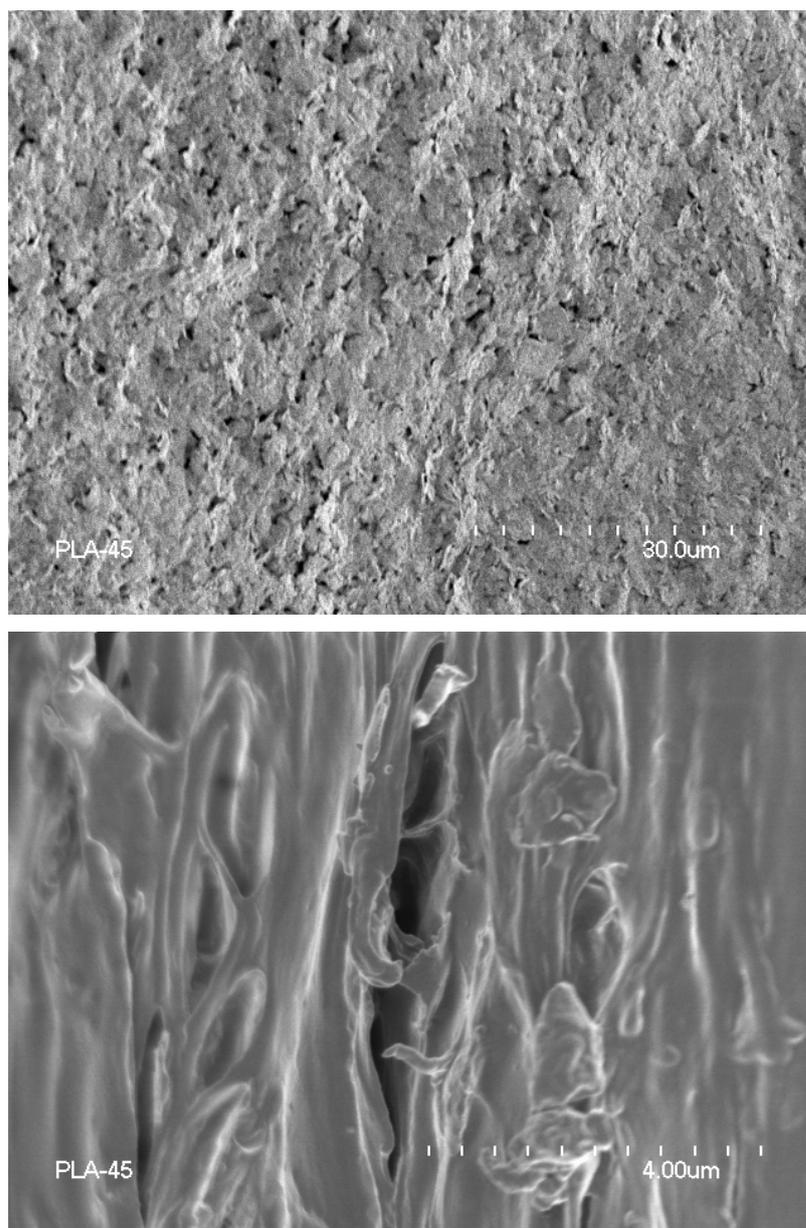


Figure 94. Clichés MEB à différents grossissements du film de PLA-4-eau déformé à environ 200% à 45°C. Cf. texte pour conditions de préparation.

Concernant le PLA pur, Stoclet [130], à cette température, a mis en évidence un mode mixte de plasticité constitué à la fois de crazes et de bandes de cisaillement. A partir de ses images AFM, les bandes de cisaillement sont supposées arrêter la propagation des crazes permettant ainsi d'éviter une rupture fragile. Le cas du nanocomposite est différent, et là encore, comme dans le cas de la déformation des films à l'ambiante, la cavitation semble être

à l'origine de l'inhibition des crazes. La différence principale avec le comportement mécanique à l'ambiante est que la striction peut se propager entièrement en raison probablement d'une cavitation d'une dimension plus faible (pour ne pas engendrer une rupture prématurée) mais de dimension suffisante pour diffuser la lumière (la taille des vides doit être supérieure à $\lambda/4$ soit $0,1\mu\text{m}$).

VI.3.2.3. Déformation à 75°C

Pour caractériser le comportement mécanique des films de PLA-0 et de PLA-4-eau au dessus de T_g , la plage de température est limitée par la fin de la transition vitreuse (70°C) et le début de la cristallisation froide (90-100°C). Une température d'essai de 75°C a donc été choisie pour se placer entre ces deux phénomènes thermiques. Afin de vérifier que la cristallisation froide n'a pas lieu pendant l'essai de traction, des haltères non déformées sont placées à 75°C dans l'enceinte thermique de la machine de traction pendant 10 minutes. Ces échantillons sont ensuite caractérisés par DSC et les thermogrammes correspondants sont présentés en Figure 95.

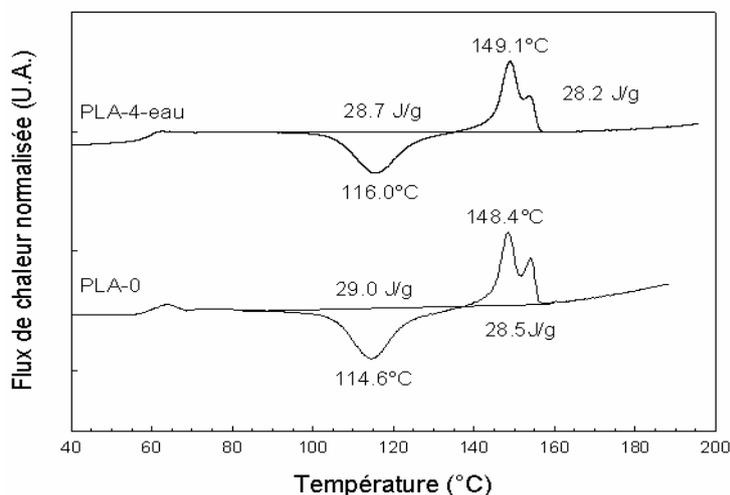


Figure 95. Thermogrammes des films de PLA-0 et PLA-4-eau maintenus pendant 10 minutes à 75°C pour simuler thermiquement l'essai de traction (Endo ↑).

Ces thermogrammes sont à comparer avec ceux des films de PLA de la Figure 82. Les enthalpies de cristallisation des films ayant subi le maintien à 75°C sont très légèrement supérieures (29 au lieu de 28 J/g pour le PLA-0, 28.5 au lieu de 27 J/g pour le PLA-4-eau). Ceci implique que la cristallisation résultant du maintien à 75°C est quasi-nulle et donc que le choix de cette température pour l'étude du comportement mécanique au-delà de T_g est validée.

Les courbes contrainte – déformation des films à 75°C sont présentées en Figure 96.

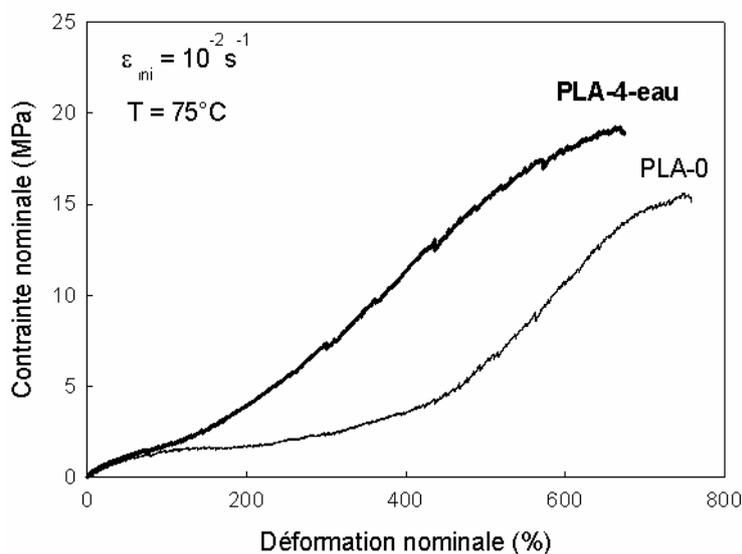


Figure 96. Courbes contrainte - déformation des films de PLA-0 et PLA-4-eau à 75°C.

Etant donné les faibles niveaux de force, il n'est pas possible de déterminer avec précision les modules de traction et de confirmer ceux mesurés à la même température par DMA.

Le comportement général des films est très différent entre les deux échantillons. D'un côté, le PLA pur se déforme avec la formation d'une striction, puis sa propagation et enfin une phase de consolidation jusqu'à la rupture. De l'autre, le nanocomposite se déforme de façon homogène et la phase de consolidation commence dès 50-100% de déformation sans

pour autant avoir une déformation à rupture beaucoup plus faible que celle du film de PLA pur.

La phase de consolidation du PLA au dessus de T_g s'accompagne généralement d'une cristallisation induite sous étirement. Cette dernière est quantifiable par DSC en effectuant la différence entre l'enthalpie de fusion et l'enthalpie de cristallisation froide ou par mesure directe de l'enthalpie de fusion lorsqu'il n'y a plus de cristallisation froide. Cependant, la formation d'une striction dans le cas du PLA pur oblige à procéder au marquage des haltères afin de déterminer la déformation locale vraie. La Figure 97 présente l'évolution du taux de cristallinité induit par étirement en fonction de la déformation vraie.

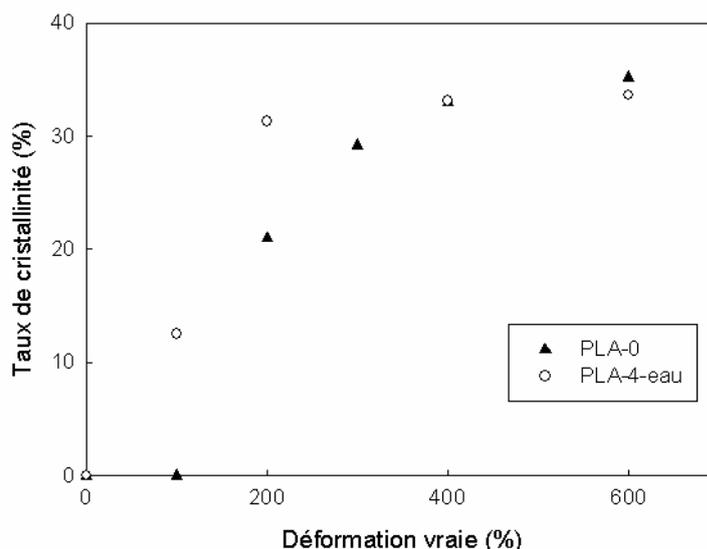


Figure 97. Evolution du taux de cristallinité induit par étirement à 75°C en fonction de la déformation vraie des films de PLA-0 et PLA-4-eau.

Comme évoqué précédemment, le taux de cristallinité des échantillons non déformés est nulle. A partir de 400% de déformation vraie (qui est également le taux de déformation nominale puisque toute la striction du film de PLA-0 s'est propagée), les films tendent vers un taux de cristallinité maximal de l'ordre de celui généré par la cristallisation froide (environ 35%). Entre les deux, la cristallisation s'opère de façon progressive en fonction de la déformation avec tout de même une cristallisation du nanocomposite plus rapide que celle du

PLA pur. Cette différence de cristallisation entre les deux films est probablement liée à deux facteurs. Le premier est que, du fait de la présence d'argile, le temps de relaxation des chaînes de PLA est vraisemblablement augmenté lors de l'élaboration des films et qu'ainsi, les films de PLA sont déjà partiellement orientés à proximité des plaquettes d'argile. Le second facteur est que les contraintes peuvent être localement exacerbées au voisinage des renforts. La combinaison de ces deux hypothèses permettrait ainsi de justifier la cristallisation induite dès les faibles pourcentages de déformation.

Dans le cas du nanocomposite, la déformation vraie correspond à la déformation nominale puisque la déformation est homogène. La Figure 97 indique que la cristallisation induite commence dès 100% de déformation, déformation qui correspond également au début de la phase de consolidation. Pour le PLA pur, le mode de déformation par apparition d'une striction avec une déformation locale de 250-300% puis propagation à tout l'échantillon implique que la phase de consolidation ne peut réellement commencer que lorsque la striction est entièrement propagée. Avant cela, le taux de cristallinité est localement important (20% par exemple pour une déformation locale de 200%), mais est quasi-nulle à l'échelle globale de l'échantillon.

A 400% de déformation, les deux films possèdent le même taux de cristallinité et la déformation est alors homogène. La comparaison des niveaux de contraintes révèle alors l'effet renfort des feuillets d'argile positionnés parallèlement à la direction de sollicitation.

La morphologie du film nanocomposite déformé à 200% à 75°C est présentée en Figure 98.

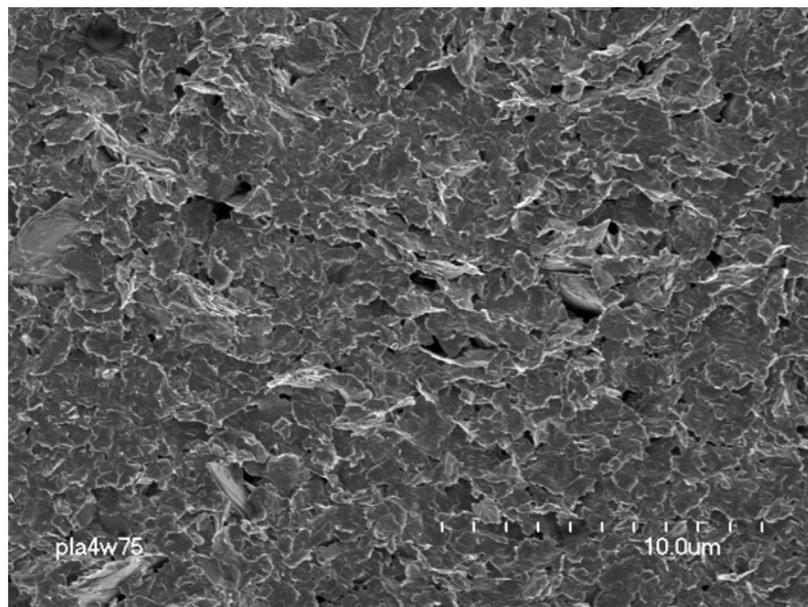


Figure 98. Cliché MEB du film de PLA-4-eau déformé à 200% à 75°C.

Au dessus de T_g , la cavitation de taille importante (supérieure à 100nm) jusqu'ici observée a quasiment disparu en accord avec l'absence de blanchiment des éprouvettes. Pour expliquer cela, on peut penser que les interactions PLA-argile à cette température sont faibles et que la formation rapide de cristaux peut empêcher une cavitation de dimensions importantes.

VI.4. Conclusions concernant les relations structure – propriétés des films de PLA et PLA/argile

Les films de PLA-0 et de PLA-4-eau ont été mis en œuvre par micro-extrusion en filière plate. L'analyse structurale révèle que ces films sont amorphes et que les feuillets d'argile sont organisés parallèlement dans l'épaisseur du film nanocomposite. En raison de l'intercalation de l'argile et de faibles interactions polymère – argile, l'augmentation du module en traction par l'incorporation d'argile n'est que de 25% en dessous de T_g et quasiment nulle au-delà. En revanche, le comportement mécanique général du nanocomposite est très intéressant :

- A température ambiante, la cavitation du film nanocomposite permet d'obtenir une déformation à rupture d'environ 30% alors que le film de PLA pur possède une rupture fragile. Sachant que la plasticité du PLA s'accompagne de la formation de crazes (rupture fragile), il est supposé que la cavitation à proximité des plaquettes est susceptible de bloquer ces crazes.

- Au-delà de T_g (75°C), le mode de déformation des deux types de films est très différents. Le PLA pur se déforme par propagation de striction puis phase de consolidation alors que le nanocomposite procède par déformation homogène. La déformation des films à cette température s'accompagne d'une cristallisation induite qui apparaît à plus faibles taux de déformation dans le cas du nanocomposite. La déformation du film de PLA-4-eau à cette température ne génère qu'une cavitation de dimensions faibles probablement en raison de la cristallisation induite intervenant dès les faibles pourcentages de déformation. La phase de consolidation du nanocomposite intervient alors dès la fin du domaine élastique. Enfin, lorsque la déformation devient homogène pour les deux films (à partir de 400%), le niveau de contraintes du nanocomposite est bien supérieur à celui du PLA pur soulignant l'effet renfort des plaquettes d'argile orientées dans la direction de sollicitation sans pour autant diminuer de manière importante la déformation à rupture.

Conclusions de l'étude et perspectives

Cette étude a été consacrée aux matériaux nanocomposites à matrice polymère et à renforts plaquettaires d'argile. Elle a été divisée en deux grandes parties, la première s'intéressant à un nanocomposite commercial PA6/argile abondamment traité dans la littérature, la seconde combinant l'intérêt d'un polymère biodégradable issu de l'agriculture et la complexité d'employer une argile non modifiée pour l'obtention d'un nanocomposite. Ces deux volets ont suivi la même ligne directrice, à savoir l'étude préalable de différents nanocomposites par rapport aux matrices pures avant l'élaboration de films dédiés à l'étude des relations structure-propriétés.

Les apparentes contradictions observées dans la littérature, concernant notamment l'effet nucléant et γ -gène de l'argile dans les nanocomposites à base de PA6, semblent provenir en fait essentiellement des conditions de mise en oeuvre des échantillons. Cette étude a notamment permis de mettre en évidence l'influence de l'histoire thermomécanique sur la cinétique de cristallisation et sur les phases cristallines du PA6 et de ses nanocomposites. Le cisaillement imposé aux chaînes lors de l'étape d'extrusion génère un ordre local susceptible de produire des sites de nucléation lors de la cristallisation. On assiste alors à une compétition entre la nucléation à partir de ces zones ordonnées de la matrice et la nucléation à la surface des plaquettes d'argile. L'issue de cette compétition dépend à la fois des conditions de refroidissement et du taux de cisaillement, donc indirectement du taux d'argile. Le rôle de la nature du renfort plaquettaire n'a pas été étudié dans ce travail, mais il est très probable que celle-ci influence également la cristallisation de ces systèmes.

Après avoir étudié l'influence de l'histoire thermomécanique du PA6 et de ses nanocomposites, des films ont été réalisés par extrusion-gonflage en fixant notamment les conditions de cisaillement afin d'en étudier les relations structure-propriétés. La texturation des plaquettes d'argile et la cristallisation sous forme γ du film nanocomposite permettent d'obtenir une augmentation importante du module sans perdre pour autant les propriétés ultimes du matériaux. Il aurait été intéressant de poursuivre cette étude en s'attaquant aux propriétés de perméabilité aux gaz ou de résistance aux feu. En effet, la disposition des plaquettes d'argile au sein du film nanocomposite laisse entrevoir une amélioration significative de ces propriétés.

Concernant les systèmes PLA/argile, ces travaux ont permis d'appliquer le procédé d'injection d'eau sous hautes pressions développé à Louvain La Neuve dans le cas du PA6 avec une certaine réussite. Les différentes publications jusqu'à présent ont souligné la difficulté d'obtenir un nanocomposite avec une répartition satisfaisante de l'argile. Ici, nous sommes parvenus, au moyen de ce procédé original, à l'intercalation d'une argile non modifiée avec un facteur de forme intéressant.

Après avoir étudié l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la répartition de l'argile et sur la dégradation potentielle du PLA, une condition de mise en œuvre a été sélectionnée pour l'élaboration ultérieure de films. L'étude des propriétés mécaniques en relation avec la structure de ces systèmes a permis d'aborder les différents mécanismes de plasticité du PLA et de son nanocomposite. Cette étude préliminaire a notamment mis l'accent sur la possibilité éventuelle d'inhiber le crazing, soit par la cavitation en dessous de T_g , soit par la cristallisation induite au delà. Dans ce cas, l'augmentation du module est moins spectaculaire que pour le PA6 en raison des interactions PLA-argile plus faibles. Par contre, l'amélioration des propriétés ultimes, notamment à l'ambiante, est inhabituelle puisqu'en général le phénomène de cavitation conduit à une déformation à rupture plus faible.

Les interrogations sont fortes à ce sujet et concernent aussi bien le problème de transition crazing-cisaillement dans le PLA que l'évolution structurale sous étirement dans le polymères pur et les nanocomposites.

Ces questions font actuellement l'objet de deux thèses au sein du Laboratoire de Structure et Propriétés de L'Etat Solide (LSPES). La thèse de G. Stoclet [130] est dédiée à la caractérisation des mécanismes de structuration de films de PLA pur en traction uniaxiale et en biétirage. Plusieurs matériaux ayant différents rapports des deux isomères optiques L et D sont à l'étude pour comprendre l'incidence de la stéréochimie du PLA sur les propriétés, et notamment les capacités de cristallisation. La thèse de S. Chaoui [131] concerne l'étude de la déformation des films nanocomposites à base de PLA et d'argile non modifiée. L'étude de la dispersion de l'argile et l'incidence sur les mécanismes de cristallisation du PLA, aussi par voie thermique que sous l'effet de la déformation plastique, sont plus particulièrement visés.

Bibliographie

1. Sinha Ray, S. and M. Bousmina, *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*. Progress in Materials Science, 2005. **50**: p. 962-1079.
2. Lefebvre, J.M., *Nanocomposites, Polymer-clay*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2003. **3**: p. 336-352.
3. Usuki, A., et al., 1) *Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam* and 2) *synthesis of nylon 6-clay hybrid*. J. Mater. Res., 1993. **8**(5): p. 1174-84.
4. Blumstein, A., *Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex*. Journal of polymer Science: Part A, 1965. **3**: p. 2653-2664.
5. Kojima, Y., et al., *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid*. J Mater Res, 1993. **8**(5): p. 1185-1189.
6. Xu, J.-T., et al., *Isothermal crystallization of intercalated and exfoliated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization*. Polymer, 2005. **46**(25): p. 11978-11985.
7. Ma, J., Z. Qi, and Y. Hu, *Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites*. Journal of applied Polymer Science, 2001. **82**: p. 3611-3617.
8. Paul, A.M., et al., *(Plasticized) Polylactide/(Organo-)Clay Nanocomposites by in Situ Intercalative Polymerization*. Macromol. Chem. Phys., 2005. **206**: p. 484-498.
9. Akelah, A., et al., *Polystyrene Nanocomposite Materials by In Situ Polymerization into Montmorillonite-Vinyl Monomer Interlayers*. Journal of applied Polymer Science, 2006. **103**: p. 3739-3750.
10. Zilg, C., R. Mülhaupt, and J. Finter, *Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates* Macromol. Chem. Phys., 1999. **200**: p. 661-670.
11. Vaia, R.A., *Relaxations of confined Chains in Polymer Nanocomposites: Glass Transition Properties of Poly (ethylene oxide) Intercalated in Montmorillonite*. Journal of polymer Science: Part B, 1997. **35**: p. 59-67.
12. Ogata, N., S. Kawakage, and T. Ogihara, *Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent*. Journal of polymer Science, 1997. **66**: p. 573-581.
13. Ogata, N., et al., *Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(L-lactide)-clay Blend*. Journal of polymer Science Part B, 1997. **35**: p. 389-396.
14. Fornes, T.D., et al., *Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties*. Polymer, 2002. **43**(22): p. 5915-5933.
15. Bourbigot, S., et al., *Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite*. Polymer testing, 2007. **In Press, Accepted on 24. July 2007**
16. Sinha Ray, S., et al., *New polylactide/layered silicate nanocomposites. I. Preparation, characterization and properties*. Macromolecules, 2002. **35**: p. 3104-3110.
17. Kim, D.H., et al., *Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio*. Polymer, 2007. **48**(18): p. 5308-5323.

18. Vlasveld, D.P.N., et al., *A comparison of the temperature dependence of the modulus, yield stress and ductility of nanocomposites based on high and low MW PA6 and PA66*. *Polymer*, 2005. **46**(10): p. 3452-3461.
19. Manias, E., et al., *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*. *Chem. Mater.*, 2001. **13**: p. 3516-3523.
20. Gloaguen, J.M. and J.M. Lefebvre, *Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites*. *Polymer*, 2001. **42**(13): p. 5841-5847.
21. Kim, G.M., et al., *Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites*. *Polymer*, 2001. **42**(3): p. 1095-1100.
22. Burnside, S.D. and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites*. *Chem. Mater.*, 1995. **7**: p. 1597-1600.
23. Qin, H., et al., *Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites*. *Polymer*, 2003. **44**(24): p. 7533-7538.
24. Swain, S.K. and A.I. Isayev, *Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology, structure and properties*. *Polymer*, 2007. **48**(1): p. 281-289.
25. Hasegawa, N., et al., *Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry*. *Polymer*, 2003. **44**(10): p. 2933-2937.
26. Nielsen, L., *Platelet particles enhance barrier of polymers by forming tortuous path*. *Journal Macromol. Sci. Chem.*, 1967. **A1**(5): p. 929-942.
27. *Nylon plastics handbook*. 1995: Hanser Publishers, Munich Vienna New York. 631p.
28. Campoy, I., M.A. Gomez, and C. Marco, *Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester*. *Polymer*, 1998. **39**(25): p. 6279-6288.
29. Holmes, D.R., C.W. Bunn, and D.J. Smith, *The crystal structure of polycapramide: nylon 6*. *Journal of Polymer Science*, 1955. **17**: p. 159-177.
30. Penel-Pierron, L., et al., *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films Part 1*. *Journal of Polymer Science*, 2000. **39**: p. 484-495.
31. Arimoto, H., M. Ishibashi, and M. Hirai, *Crystal structure of the gamma form of nylon 6*. *Journal of Polymer Science Part A*, 1965. **3**: p. 317-326.
32. Ziabicki, A., *Über die mesomorphe Beta-Form von polycapronamid und ihre Umwandlung in die kristalline Form alpha*. *Kolloid Zeitschrift*, 1959. **167**(2): p. 132-141.
33. Illers, K. and H. Haberkorn, *Schmelzverhalten, Struktur und Kristallinität von 6-Polyamid*. *Makromol Chem*, 1971. **142**: p. 31-67.
34. Stepaniak, R.F., et al., *The Characterization of nylon 6 filaments by X-Ray diffraction*. *Journal of applied polymer Science*, 1979. **23**: p. 1747-1757.
35. Fornes, T.D., et al., *Nylon 6 nanocomposites; the effect of matrix molecular weight*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 9929-9940.
36. Lincoln, D.M., et al., *Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites*. *Polymer*, 2001. **42**(4): p. 1621-1631.
37. Tung J., et al., *Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 10405-10418.
38. Aharoni, S.M., *n-Nylons, their synthesis, structure, and properties*. Chichester; New York: Wiley, 1997.

Bibliographie

39. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*. Polymer, 2003. **44**(14): p. 3945-3961.
40. Murthy, N.S., Z.G. Wang, and M.K. Akkapeddi, *Isothermal crystallization kinetics of nylon 6, blends and copolymers using simultaneous small and wide angle X-ray measurements*. Polymer, 2002. **43**(18): p. 4905-4913.
41. Liu, L., Z. Qi, and X. Zhu, *Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process*. J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**: p. 1133-1138.
42. Liu, X., et al., *Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys*. Polymer, 2001. **42**(19): p. 8235-8239.
43. Wu, T.M., Y.H. Lien, and S.-F. Hsu, *Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of nylon/saponite and nylon/montmorillonite nanocomposites*. J Appl Polym Sci, 2004. **94**: p. 2196-2204.
44. Maiti, P. and M. Okamoto, *Crystallization controlled by silicate surfaces in nylon 6/clay nanocomposites*. Macromol. Mater. Eng., 2003. **288**: p. 440-445.
45. Lincoln, D.M., et al., *Temperature dependance of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**: p. 9975-9985.
46. VanderHart, D.L., A. Asano, and J.W. Gilman, *Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6/clay nanocomposites*. Chem. Mater., 2001. **13**: p. 3781-3809.
47. Kyotani, M. and S. Mitsuhashi, *Studies on crystalline forms of nylon 6. Crystallization from the melt*. J. Polym. Sci. Part A-2, 1972. **10**: p. 1497-1508.
48. Zapata-Espinosa, A., F.J. Medellin-Rodriguez, and N. Stribeck, *Complex isothermal Crystallization and melting behavior of nylon 6 Nanoclays Hybrids*. Macromolecules, 2005. **38**: p. 4246-4253.
49. Medellin-Rodriguez, F.J., L. Larios-Lopez, and A. Zapata-Espinoza, *Melting Behavior of Polymorphics: Molecular Weight dependance and steplike Mechanisms in Nylon 6*. Macromolecules, 2004. **37**: p. 1799-1809.
50. Zhang, X., et al., *Crystallization behavior of nylon-6 confined among ultra-fine full-vulcanized rubber particles*. Polymer, 2004. **45**(20): p. 6959-6965.
51. Liu, X. and Q. Wu, *Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites*. European Polymer Journal, 2002. **38**(7): p. 1383-1389.
52. Weng, W., G. Chen, and D. Wu, *Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foiliated graphite nanocomposites*. Polymer, 2003. **44**(26): p. 8119-8132.
53. Wu, T.-M. and E.-C. Chen, *Polymorphic behavior of nylon 6/saponite and nylon 6/montmorillonite Nanocomposites*. Polym. Eng Sci, 2002. **42**(6): p. 1141-1150.
54. Kamal, M.R., N.K. Borse, and A. Garcia-Rejon, *The effect of pressure and clay on the crystallization behavior and kinetics of polyamide-6 in nanocomposites*. Polym. Eng. Sci., 2002. **42**(9): p. 1883-1896.
55. Xie, S., et al., *Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(14): p. 5417-5427.
56. Bureau, M.N., et al., *The role of cristallinity and reinforcement in the mechanical behavior of Polyamide-6/clay nanocomposites*. Polym Eng Sci, 2002. **42**(9): p. 1187-1906.
57. Penel-Pierron, L., et al., *Structural and Mechanical Behavior of Nylon-6 Films. Part 2*. Journal of Polymer Science, 2001. **39**(11): p. 1224-1236.
58. Liu, X. and Q. Wu, *Phase transition in nylon 6/clay nanocomposites on annealing*. Polymer, 2002. **43**(6): p. 1933-1936.

59. Persyn, O., *Comportement mécanique et évolution structurale induite dans des mélanges à base de polyamide 6*, in *sciences des matériaux*. 2004: USTL Lille I. p. 159p.
60. Ramesh, C. and E.B. Gowd, *High temperature X-Ray diffraction studies on the crystalline transitions in the alpha and gamma forms of nylon 6*. *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 3308-3313.
61. Vasanthan, N., N.S. Murthy, and R.G. Bray, *Investigation of Brill Transition in Nylon 6 and Nylon 6,6 by Infrared Spectroscopy*. *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 8433-8435.
62. Medellin-Rodriguez, F.J., et al., *Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization*. *Polymer*, 2001. **42**(21): p. 9015-9023.
63. Khanna, *Overview of transition phenomenon in nylon 6*. *Macromolecules*, 1991. **25**: p. 3298-3300.
64. Li, B., et al., *Investigation of the sub-melting-Temperature Exotherm in Melt-quenched Polyamide-6/clay Nanocomposites*. *Journal of Polymer Science Part B*, 2004. **43**: p. 378-382.
65. Kojima, Y., et al., *Novel Preferred Orientation in Injection-Molded Nylon 6-Clay Hybrid*. *Journal of Polymer Science Part B*, 1995. **33**: p. 1039-1045.
66. Chandra, A., et al., *Microstructure and Crystallography un Microcellular Injection-Molded Polyamide-6 Nanocomposite and neat resin*. *Polymer Engineering and Science*, 2005. **45**(1): p. 52-61.
67. Varlot, K., et al., *Clay-Reinforced Polyamide: Preferential Orientation of the Montmorillonite Sheets and the Polyamide Crystalline Lamellae*. *Journal of Polymer Science: Part B*, 2001. **39**: p. 1360-1370.
68. Kojima, Y., et al., *Fine Structure of nylon-6-Clay Hybrid*. *Journal of Polymer Science Part B*, 1994. **32**: p. 625-630.
69. Shen, L., W.C. Tjiu, and T. Liu, *Nanoindentation and morphological studies on injection-molded nylon-6 nanocomposites*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 11969-11977.
70. Masenelli-Varlot, K., et al., *Mechanical Properties of Clay-Reinforced Polyamide*. *Journal of Polymer Science: Part B*, 2002. **40**: p. 272-283.
71. Liu, T.X., et al., *Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites*. *Composites Science and technology*, 2003. **63**: p. 331-337.
72. Van Es, M., *Polymer-clay nanocomposites: the influence of particle dimensions*. 2001: TU Delft, The Netherlands. p. 220p.
73. Masenelli-Varlot, K., et al., *Quantitative Structural Characterization of Polymer-Clay Nanocomposites and Discussion of an "Ideal" Microstructure, Leading to the Highest Mechanical Reinforcement*. *Journal of Polymer Science: Part B*, 2007. **45**: p. 1243-1251.
74. Vlasveld, D.P.N., et al., *Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties*. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12567-12576.
75. Picard, E., et al., *Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling*. *Journal of Membrane Science*, 2007. **292**(1-2): p. 133-144.

Bibliographie

76. Enomoto, K., M. Ajioka, and A. Yamaguchi, *US Patent*. 1994. **5,310,865**.
77. Gruber, P.R., et al., *US Patent*. 1992. **5,142,023**.
78. DeSantis, P. and A.J. Kovacs, *Molecular conformation of poly(S-lactic acid) Biopolymers*, 1968. **6**: p. 299-306.
79. Kalb, B. and A.J. Pennings, *General crystallization behaviour of poly(-lactic acid)*. *Polymer*, 1980. **21**: p. 607-612.
80. Eling, B., S. Gogolewski, and A.J. Pennings, *Biodegradable materials of poly(-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres*. *Polymer*, 1982. **23**: p. 1587-1593.
81. Cartier, L., et al., *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*. *Polymer*, 2000. **41**(25): p. 8909-8919.
82. Thellen, C., et al., *Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(l-lactide) blown films*. *Polymer*, 2005. **46**(25): p. 11716-11727.
83. Nam, P.H., et al., *Crystallization Characteristics of Intercalated Poly(L-lactide)/Organo-Modified Montmorillonite hybrids*. *Polymer Engineering and Science*, 2006. **46**: p. 39-46.
84. Maiti, P., et al., *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays*. *Chem. Mater.*, 2002. **14**: p. 4654-4661.
85. Sinha Ray, S., et al., *New Polylactid/layered Silicate Nanocomposites. High-Performance Biodegradable Materials*. *Chem. Mater.*, 2003. **15**: p. 1456-1465.
86. Oksman, K., et al., *Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2006. **66**(15): p. 2776-2784.
87. Chang, J.-H., et al., *Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)*. *Polymer*, 2003. **44**(13): p. 3715-3720.
88. Wu, T.-M. and C.-Y. Wu, *Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(9): p. 2198-2204.
89. Krikorian, V. and D.J. Pochan, *Unusual Crystallization Behavior of Organoclay Reinforced Poly(L-Lactic acid) nanocomposites*. *Macromolecules*, 2004. **37**: p. 6480-6491.
90. Chang, J.-H., Y. Uk An, and G. Soo Sur, *Poly(lactid acid) Nanocomposites with various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology and Gas Permeability*. *Journal of Polymer Science Part B* 2003. **41**: p. 94-103.
91. Sivalingam, G. and G. Madras, *Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly([var epsilon]-caprolactone), poly(-lactide), poly(glycolide)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **84**(3): p. 393-398.
92. Schmack, G., et al., *Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion*. *Journal of Biotechnology*, 2001. **86**(2): p. 151-160.
93. Paul, M.-A., et al., *New nanocomposite materials based on plasticized poly(-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study*. *Polymer*, 2003. **44**(2): p. 443-450.
94. Henry, F., L.C. Costa, and M. Devassine, *The evolution of poly(lactic acid) degradability by dielectric spectroscopy measurements*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(9): p. 2122-2126.
95. Kolstad, J.J., *Crystallization kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide)*. *Journal of applied Polymer Science*, 1996. **62**: p. 1079-1091.

96. Ninomiya, N., et al., *Distribution of clay particles in the spherulitic texture of poly(L-lactide)/organo-modified montmorillonite hybrids*. e-polymers, 2004. **n°041**: p. 1-10.
97. Nam, P.H., et al., *Less-ordered Lamellar Structure of intercalated Poly(L-lactide)/organo-modified Montmorillonite Hybrids*. Polymer Engineering and Science, 2006. **46**: p. 703-711.
98. Tanaka, G. and L.A. Goettler, *Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling*. Polymer, 2002. **43**(2): p. 541-553.
99. Elanga, R., R. Seguela, and F. Rietsch, *Thermal and Mechanical behaviour of crystalline Poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 1990. **32**(11): p. 1975-1981.
100. Qiu, Z., et al., *DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate)*. Polymer, 2003. **44**: p. 7781-7785.
101. SolarSKI, S., M. Ferreira, and E. Devaux, *Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry*. Polymer, 2005. **46**: p. 11187-11192.
102. Kulinski, Z. and E. Piorkowska, *Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-Lactide)*. Polymer, 2005. **46**: p. 10290-10300.
103. Yasuniwa, M., et al., *Thermal Analysis of the double Melting Behavior of Poly(L-Lactic Acid)*. Journal of Polymer Science: Part B, 2004. **42**: p. 25-32.
104. Stein, R.S. and A. Misra, *Morphological studies on polybutylene terephthalate* Journal of Polymer Science: polym. phys., 1980. **18**: p. 327-342.
105. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*. Vol. 3. 1980: Academic Press, New York.
106. Nijenhuis, A.J., et al., *High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties*. Polymer, 1996. **37**: p. 5849-5857.
107. Vasanthakumari, R. and A.J. Pennings, *Crystallization kinetics of poly(-lactic acid)*. Polymer, 1983. **24**: p. 175-178.
108. Pluta, M. and A. Galeski, *Crystalline and supermolecular Structure of Polylactide in relation to the crystallization method*. Journal of applied Polymer Science, 2002. **86**: p. 1386-1395.
109. Pluta, M., *Morphology and properties of Polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization*. Polymer, 2004. **45**: p. 8239-8251.
110. Krishnamoorti, R. and E.P. Giannelis, *Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. Macromolecules, 1997. **30**: p. 4097-4102.
111. Fedullo, N., et al., *Nanocomposites from untreated clay: a myth ?* Macromol. Symp., 2006. **233**: p. 235-245.
112. Korbee, R. and A. Van Geneen, *WO99/29 767 DSM*. 1999.
113. Fischer, E.W., H.J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid ZZ Polymer*, 1973. **25**: p. 980-990.
114. Sarasua, J.R., et al., *Crystallization and Melting Behavior of Polylactides*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 3895-3905.
115. Cohn, D., H. Younes, and G. Marom, *Amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers*. Polymer, 1987. **28**: p. 2018-2022.
116. Bourbigot, S., et al., *Investigation of Nanodispersion in Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites by Solid-State NMR*. Journal of Polym Sci: part B, 2003. **41**: p. 3188-3213.

Bibliographie

117. Lellinger, D., G. Floudas, and I. Alig, *Shear induced crystallization in poly(ϵ -caprolactone): effect of shear rate*. *Polymer*, 2003. **44**: p. 5759-5769.
118. Yalcin, B., D. Valladares, and M. Cakmak, *Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites*. *Polymer*, 2003. **44**(22): p. 6913-6925.
119. Mathias, L., *Observations of alpha and gamma crystal forms and amorphous regions of Nylon 6-clay nanocomposites using solid state 15N NMR*. *Macromolecules*, 1999. **32**: p. 7958-7960.
120. Marand, H. and A. Alizadeh, *A model for the physical aging of semicrystalline polymers above Tg: Secondary Crystallization induced constraining effects*. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 2001. **2**: p. 1856-1859.
121. Struik, L.C.E., *The mechanical and Physical Ageing of Semicrystalline Polymers: 1*. *Polymer*, 1987. **28**: p. 1521-1533.
122. Mc Crum, N.G., B.E. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. Vol. Chap 12, p. 478-497. 1991: ED Dover publications, Inc New York.
123. Andrianova, G.P., A.S. Kechekyan, and A. Kargin, *Self-Oscillation Mechanism of Necking on Extension of Polymers*. *Journal of polymer Science: Part A2*, 1971. **9**: p. 1919-1933.
124. Toda, A., *Oscillatory neck propagation in polymer films*. *Polymer*, 1994. **35**: p. 3638-3642.
125. Toda, A., et al., *Thermo-mechanical coupling and self-excited oscillation in the neck propagation of PET films*. *Polymer*, 2002. **43**: p. 947-951.
126. Lertwimolnun, W. and B. Vergnes, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*. *Polymer*, 2005. **46**(10): p. 3462-3471.
127. Paul, M.-A., et al., *Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation*. *Polymer degradation and stability*, 2005. **87**: p. 535-542.
128. Gloaguen, J.M. and J.M. Lefebvre, *Nanocomposites Polymères/silicaes en feuillets*. *Technique de l'Ingénieur*, 2007. **Dossier NM 3050**.
129. Shah, D., et al., *Dramatic enhancements in toughness of Polyvinylidene Fluoride nanocomposites via nanoclay-directed crystal structure and morphology*. *Advanced Materials*, 2004. **16**: p. 1173-1177.
130. Stoclet, G., *Propriétés thermomécaniques et structurales d'un polymère issu de ressources renouvelables : le poly(acide-lactique)*; thèse en cours Université Lille I,
131. Chaoui S., *Rhéologie, structure et propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polypropylène ou poly(acide-lactique)*; thèse en cours Université de Sétif (Algérie) - Université de Lille.