N°:_____

THESE DE DOCTORAT

Amélioration des propriétés thermomécaniques et ignifuges du polypropylène

Applications aux matériels électriques

Présentée et soutenue publiquement à L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de **DOCTEUR** Spécialité : Structure et dynamique des systèmes réactifs

par Nicolas Renaut

Thèse dirigée par Prof. Michel Traisnel, Dr Sophie Duquesne et Dr. Charafeddine Jama

Soutenue le 19 décembre 2008 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. R. Delobel Dr. B. Haidar Prof. F. Arefi-Khonsari M. P. Bardollet Prof. M. Traisnel Dr. C. Jama Président du jury Rapporteur Rapporteur Examinateur Directeur de thèse Co-directeur de thèse

N°:_____

THESE DE DOCTORAT

Amélioration des propriétés thermomécaniques et ignifuges du polypropylène

Applications aux matériels électriques

Présentée et soutenue publiquement à L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de **DOCTEUR** Spécialité : Structure et dynamique des systèmes réactifs

par Nicolas Renaut

Thèse dirigée par Prof. Michel Traisnel, Dr Sophie Duquesne et Dr. Charafeddine Jama

Soutenue le 19 décembre 2008 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. R. Delobel Dr. B. Haidar Prof. F. Arefi-Khonsari M. P. Bardollet Prof. M. Traisnel Dr. C. Jama Président du jury Rapporteur Rapporteur Examinateur Directeur de thèse Co-directeur de thèse

Aux miens

REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF) dirigé par le Prof. R. Delobel, et intégré au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) UMR CNRS 8008 dirigé par J.-M. Lefèvre. Je leur adresse mes remerciements pour leur accueil et la confiance qu'ils m'ont accordée en me donnant l'opportunité de travailler sur des sujets intéressants et variés.

Je suis sensible à l'intérêt que le Prof. F. Arefi-Khonsari, du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et le Dr. B. Haidar, chargé de recherches à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI) de l'Université de Haute-Alsace de Mulhouse, ont porté à ce mémoire en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier la Direction Scientifique et Technique de la société Schneider Electric pour le financement de cette thèse. Je remercie tout particulièrement Monsieur P. Bardollet avec lequel j'ai eu plaisir à collaborer. Sa rigueur dans le suivi des travaux réalisés et sa gentillesse étaient, pour moi, une source de motivation supplémentaire. J'associe à ces remerciements Mesdames S. Zanardi et C. Marchetti pour leur contribution à l'étude.

J'adresse mes remerciements au Prof. M. Traisnel, au Dr. C. Jama et au Dr. S. Duquesne pour l'excellence de leur encadrement. J'ai pu apprécier la qualité de leur écoute et la richesse de nos discussions au cours de ces quatre années.

J'exprime toute ma gratitude aux personnels extérieurs au laboratoire pour le temps qu'ils m'ont consacré : N. Djelal-Bouremma et L. Burylo, techniciennes au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS) pour leur contribution aux analyses au microscope électronique à balayage et par diffraction aux RX ; Messieurs D. Deresmes et L. Patout de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) pour la réalisation des analyses par microscopie à force atomique ; Monsieur L. Gengembre et Madame M. Frere de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) pour les analyses de spectroscopie de photoélectrons induits par RX.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Johnny, Flore et Djamel pour le sérieux de leurs travaux de stage menés dans le cadre de cette thèse.

J'associe à ces remerciements les personnels administratif et technique du laboratoire et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) pour leur aide appréciable. Je remercie tout particulièrement Brigitte, Nadine, Maxence, Gianni et Pierre.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire, étudiant(e)s et chercheurs, pour tous les moments de bonne humeur que nous avons partagés. Depuis près de cinq ans, j'ai tissé avec certains et certaines d'entre vous des liens d'amitié très forts.

Pour terminer, je remercie mes proches : mes parents, mon frère Anthony et mes amis pour leur soutien indéfectible.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	9
INTRODUCTION GENERALE	15

CHAPITRE 1	21
I. INTRODUCTION	22
I.1. Généralités sur le polypropylène (PP)	22
I.2. Amélioration de la stabilité thermomécanique du PP	27
 I.2.1. Les additifs antioxydants I.2.2. La voie réticulation I.2.3. La voie microcomposites et nanocomposites I.2.4. Les alliages de polymères I.2.4.1. Définitions I.2.4.2. Alliages de polymères à matrice PP. 	27 30 31 32 32 36
II. PARTIE EXPERIMENTALE	46
II.1. Matériaux utilisés	46
II.1.1. La matrice polypropylène (PP)II.1.2. Le polycarbonate (PC) modifiantII.1.3. Les agents compatibilisant (AC)	46 46 47
II.2. Mise en œuvre des formulations	48
II.3. Techniques de caractérisation	50
 II.3.1. Propriétés thermiques et thermomécaniques	50 50 52 53 55 55 56 57
III. RESULTATS	58
III.1. Stabilité thermique par ATG	58
III.1.1. Matériaux de référenceIII.1.1.1. Dégradation thermooxydante du PP vierge et du PC modifiantIII.1.1.2. Dégradation thermooxydante du mélange binaire PP/PC	58 58 61

III.1.2. Influence des AC	63
III.1.2.1. Mélanges PP/PC/PP-g-MA	
III.1.2.2. Melanges PP/PC/E(BuAMA)	65
III.2. Propriétés thermomécaniques	67
III.2.1. Matériaux de référence	67
III.2.2. Influence des AC	70
III.2.2.1. Mélanges PP/PC/PP-g-MA	
III.2.2.2. Mélanges PP/PC/E(BuAMA)	71
III.3. Morphologie des mélanges	73
III.3.1. Mélange binaire PP/PC	73
III.3.1.1. Observations au MEB	
III.3.1.2. Observations au microscope optique sous lumière polarisée	
III.3.2. Influence des AC	74
III.3.2.1. Mélanges PP/PC/PP-g-MA	
III.3.2.2. Mélanges PP/PC/E(BuAMA)	
III.4. Etude de la cristallinité des mélanges PP/PC et PP/PC/AC	77
III 4.1 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	77
III.4.2. Analyse enthalpique différentielle (AED)	
IV. DISCUSSION ET CONCLUSION	

I. INTRODUCTION	86
I.1. Historique	86
I.2. Combustion des matériaux polymères	86
I.3. Stratégies d'ignifugation des matériaux polymères	87
I.4. Les principaux additifs FR utilisés	88
I.4.1. Les additifs halogénésI.4.2. Les charges inorganiques hydratéesI.4.3. Les additifs intumescents	88 89 89
I.5. Limites à l'utilisation des additifs FR	91
II. PARTIE EXPERIMENTALE	92
II.1. Matériaux et composition des formulations	92
 II.1.1. Matériaux utilisés II.1.1.1. Matériaux polymères II.1.1.2. Renforts minéraux II.1.3. Additifs FR II.1.2. Composition des formulations PP renforcées II.1.3. Composition des formulations PP ignifugées 	92 92 92 93 93 94 95

II.1.3.1. Formulations intumescentes II.1.3.2. Formulations bromées	95 96
II.2. Techniques de mise en œuvre	96
II.2.1. Matériaux PP renforcés II.2.2. Matériaux PP ignifugés	96 97
II.3. Techniques de caractérisation	97
 II.3.1. Evaluation des performances retard au feu II.3.1.1. Test UL-94 (« Underwriters Laboratories 94 ») II.3.1.2. Essai au fil incandescent (NF EN 60695-2-10) II.3.2. Evaluation des propriétés thermiques et thermomécaniques II.3.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) II.3.2.2. Analyse enthalpique différentielle (AED) II.3.2.3. Analyse dynamique mécanique (ADM) 	
III. CARACTERISATION DES MATERIAUX PP RENFORCES	102
III.1. Propriétés thermomécaniques	102
III.2. Stabilité thermique	106
III.3. Propriétés retard au feu	111
III.4. Discussion	112
IV. Systemes intumescents	113
IV.1. Stabilité thermique	113
 IV.1.1. Stabilité thermique de l'additif FR phosphoré utilisé IV.1.2. Stabilité thermique des matériaux PP renforcés et additivés en APP IV.1.2.1. Matériaux PP/PP-g-MA/M IV.1.2.2. Matériaux PP/PP-g-MA/CC IV.1.2.3. Matériaux PP/PP-g-MA/CC+M 	113 114 114 117 119
IV.2. Propriétés retard au feu	122
IV.2.1. Matériaux PP ignifugés de référence IV.2.2. Matériaux PP renforcés et ignifugés	122 123
IV.3. Propriétés thermomécaniques	123
IV.4. Discussion et conclusion	124
V. Systemes halogenes	128
V.1. Stabilité thermique	128
 V.1.1. Stabilité thermique des additifs bromés utilisés V.1.2. Stabilité thermique des matériaux PP renforcés et additivés en dérivés bromés V.1.2.1. Matériaux PP/PP-g-MA/M V.1.2.2. Matériaux PP/PP-g-MA/CC V.1.2.3. Matériaux PP/PP-g-MA/CC+M 	128 129 129 129 131 133
V.2. Propriétés retard au feu	135
V.3. Optimisation du taux de charge en additif bromé	137
V.3.1. Propriétés retard au feu	137

V.3.2. Stabilité thermique	
V.3.3. Propriétés thermomécaniques et thermiques (ADM et AED)	
VI. CONCLUSION	141

CHAPITRE 3	143
I. INTRODUCTION	
I.1. Multimatériaux et interfaces	
I.1.1. Concepts de surface et d'énergie de surface	144
I.1.2. Principaux modèles théoriques de l'adhésion	
I.I.2.1. Modele de l'adhésion par diffusion	
I.1.2.3. Théorie de l'adsorption thermodynamique (mouillage)	
I.2. Traitements par plasma froid	148
I.2.1. Plasmas : généralités	
I.2.2. Les plasmas hors équilibre ou plasmas froid	151
I.2.2.1. Définition	
1.2.2.2. Parametres physiques	
I.2.2.3. Ouelques applications des plasmas basse pression	
I.2.3.1. Fonctionnalisation de surface de matériaux polymères	
I.2.3.2. Synthèse et dépôt de revêtements assistés par plasma froid	
I.2.4. Avantages et inconvénients des traitements par plasma basse pression	
II. PARTIE EXPERIMENTALE	
II.1. Matériaux et composition des formulations	171
II.2. Equipements de traitement de surface par plasma froid	171
II.2.1. Description des deux dispositifs de traitement par plasma froid II.2.2. Déroulement d'un essai	171 173
II.3. Mise en peinture des éprouvettes	174
II.4. Techniques de caractérisation des propriétés de surface	175
II.4.1. Caractérisation de la mouillabilité - Mesures d'angle de contact	175
II.4.2. Microscopie de force atomique (AFM)	176
II.4.2.1. Principe de la microscopie de force atomique (AFM)	
II.4.2.2. Application de l'AFM dans notre étude	
II.4.3. Spectroscopie de photoelectrons induits par rayons X (ESCA)	1/9 170
II.4.3.2. Analyse élémentaire	
II.4.3.3. Analyse chimique	
II.4.3.4. Analyse semi quantitative	
II.4.3.4. Appareillage	
II.4.4. Caractérisation de l'adhérence de la peinture	
II.4.5. Evaluation des performances retard au feu	

III. RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. Caractérisation des matériaux de référence	
III.1.1. Composition de surface et mouillabilité	186
III.1.2. Topographie par AFM	191
III.2. Essais préliminaires	
III.2.1. Mesures d'énergie de surface	
III.2.1.1. Plasma Ar	194
III.2.1.2. Plasma O ₂	196
III.2.1.3. Plasma Ar+O ₂ avec Ar:O ₂ = $2:1$	197
III.2.1.4. Plasma Ar+O ₂ avec Ar:O ₂ = 1:2	198
III.2.2. Caractérisation des propriétés adhésives	199
III.2.2.1. Plasma Ar	199
III.2.2.2. Plasma O ₂	200
III.2.2.3. Plasma Ar+O ₂ avec Ar:O ₂ = 2:1	201
III.2.2.4. Plasma Ar+O ₂ avec Ar:O ₂ = 1:2	202
III.2.3. Discussion	
III.3. Utilisation du réacteur « semi industriel »	
III.3.1. Résultats au test d'adhérence (ASTM D3359-02)	205
III.3.2. Propriétés retard au feu	205
III.3.3. Caractérisation	
III.3.3.1. Composition de surface et mouillabilité	
III.3.3.2. Evolution de la topographie en fonction des conditions de traitement	
III.3.3.3. Discussion	217
III.3.4. Etude du vieillissement des matériaux traités	
III.3.4.1. Evolution de la mouillabilité	
III.3.4.2. Evolution de la composition de surface	
III.3.4.3. Discussion	221
IV. CONCLUSION	

1	7
) 1	

ANNEXE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des matières plastiques connaît un essor considérable depuis la fin de la seconde guerre mondiale. Ainsi, la production de matières plastiques a été multipliée par cinq au cours des trente dernières années malgré la hausse du prix du pétrole (cf. Figure 1). Dans tous les domaines, ils ont remplacé en partie les matériaux traditionnels : métal, bois ou verre. De natures très diverses, ils combinent facilité de mise en œuvre, légèreté, et propriétés mécaniques, optiques, ou encore de biocompatibilité.



Figure 1 : Production mondiale de matières plastiques depuis 1970 [i]

Dans le domaine des matériels électriques, de nouvelles exigences de performance conduisent au développement et à l'optimisation des matériaux polymères thermoplastiques. La **température maximale d'utilisation en continu** est une des propriétés caractéristiques des matières plastiques qui constitue un des critères de distinction de celles-ci. De surcroît, elle détermine leurs propriétés à long terme.

On distingue donc les **thermoplastiques classiques dits de commodité**, comme le **polypropylène** (PP), dont la température maximale d'utilisation en continu dépasse rarement 100°C (cf. Tableau 1).

Les **thermoplastiques techniques** comme le **polyamide 6** (PA6) ou le **polycarbonate** (PC) peuvent atteindre 130 - 150°C.

Enfin, les **thermoplastiques de haute performance** (amorphes comme les **polysulfones** ou les **polyéthersulfones** ou semi cristallins comme les **polyarylamides** ou les **polyaryléthercétones** PAEK) culminent à 250°C. Le prix est généralement proportionnel aux performances recherchées.

Decemitátic	Matériaux				
Proprietes	PP*	PA6 **	PC	PBT***	PAEK
Mécaniques					
Module d'élasticité en traction (GPa) norme NF T51-034	min : 1,1 max : 1,6	min : 2,7 max : 3,2	2,4	2,7	3,8 - 4
Contrainte de rupture en traction (MPa) norme NF T51-034	min : 31 max : 42	80	72	min : 40 max : 50	min : 71 max : 105
Allongement à la rupture en traction (%) norme NF T51-034	min : 100 max : 600	50	120	200	min : 30 max : 150
Résistance au choc Izod avec entaille (J.m ⁻¹) norme ISO 180A ou T51-911	min : 20 max : 65	50	800	35	min : 50 max : 85
Dureté Shore D Norme T51-109	min : 72 max : 74	min : 75 max : 85	min : 85 max : 90	80	86
Thermiques					
Coefficient de dilatation thermique linéique (10^{-5} K^{-1}) Norme NF T51-221	11	min : 8 max : 10	7	10	4,1
Température de fusion T _f (°C) Norme NF T51-621	min : 160 max : 170	215	_	225	min : 317 max : 400
Température maximale d'utilisation en continu, sans contrainte (°C)	100	120	145	130	250
Diélectriques					
Résistivité superficielle (Ω) Norme NF C26-215	14	14****	15	15	13
Rigidité diélectrique (kV.mm ⁻¹) Norme NF C26-226	40	min : 17 max : 35	30	25	16
Constante diélectrique à 50 Hz Norme NF C26-230	2,3	6,6	3	3	3,4

Tableau 1 : Propriétés de quelques matériaux thermoplastiques [ii]

* : PP homopolymère

** : PA6 sec

*** : PBT : Polybutylene terephtalate

**** : pour un PA6 chargé à 30% de fibres de verre

Le caractère **inflammable** des matériaux polymères constitue un frein à leur utilisation croissante, notamment dans le domaine électrique. De nombreuses données statistiques intéressantes sont disponibles dans la littérature et sur les sites Internet des associations répertoriées dans le Tableau 2. Un rapport détaillé publié par la National Fire Protection Association (NFPA) présente les statistiques récentes sur les pertes humaines et matérielles provoquées par les incendies aux Etats-Unis pour l'année 2005 [iii]. Les chiffres sont sans équivoque : 1 602 000 incendies se sont déclarés en 2005, en

diminution de 3,0 % par rapport à 2004. Ils ont blessé 17 925 personnes et entraîné la mort de 3 625 personnes. Le coût économique s'élève à 10,7 milliards US \$. La problématique feu constitue donc un véritable enjeu, à la fois économique et sécuritaire. Par conséquent, la recherche de solutions pour limiter l'inflammabilité, entre autres des matériaux polymères, revêt une importance considérable.

Tableau 2 : Les associations et leur site Internet

Association	Villes	Site Internet
Alliance for Consumer Fire Safety in Europe	Londres, Francfort, Bruxelles, Boulogne-Billancourt, La Haye	http://www.acfse.org/
National Fire Protection Association	Quincy, Massachusetts, USA	http://www.nfpa.org/
Bromine Science and Environmental Forum	Bruxelles	http://www.bsef.com/
Industry Council for Electronic Equipment Recycling	Londres	http://www.icer.org.uk/
European Brominated Flame Retardant Industry Panel	Bruxelles	http://www.ebfrip.org/
Greenpeace	Amsterdam, Bruxelles	http://www.greenpeace.org/

Le choix d'une **formulation retard au feu** (**FR** pour *« Fire Retardant »*) est particulièrement complexe pour l'industriel. Ce choix doit faire l'objet de compromis entre les différents *«* aspects feu *»* (performances, toxicité des produits formés lors de la dégradation...), la conservation des propriétés physiques du polymère (mécaniques, électriques...), les aspects économiques et la possibilité de recyclage. L'industriel doit également tenir compte des pressions de l'opinion publique concernant l'usage de certains retardateurs de flamme, notamment celui des dérivés halogénés (obtention des *«* éco-labels *»*) et anticiper toute éventuelle modification normative [iv].

Les travaux qui font l'objet de ce manuscrit ont été menés initialement dans le cadre d'un projet intitulé **Thermoplus** et financé par la *Direction Recherche Matériaux* de l'entreprise *Schneider Electric*. Le schéma de la Figure 2 présente les problématiques de l'étude et l'organisation des travaux qui en découle.

Le premier objectif de notre étude est d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du PP afin de le substituer aux polymères techniques, plus coûteux, utilisés dans la fabrication de matériels électriques (boîtiers, disjoncteurs...). Ces matériels sont généralement des composites à matrice PA6 ou polyamide 6,6 (PA6,6) chargés fibres de verre (FV). Les procédés permettant d'améliorer les propriétés thermomécaniques des polymères sont nombreux et variés. La plupart sont employés à l'échelle industrielle par les fabricants de résines, les compoundeurs ou les utilisateurs.

Certaines stratégies de recherche comme l'utilisation de nanocharges font aujourd'hui l'objet d'un engouement très important des laboratoires publics et privés.



 Problématique 1
 : Améliorer ses propriétés thermomécaniques

 Equipe de P. Bardollet (Schneider Electric) Voie composites PP/renforts minéraux
 Laboratoire PERF Voie alliages PP/Polymère technique Chapitre I

 Sélection de la méthode sur des critères de performance et de coût

 Problématique 2 : > Améliorer les propriétés FR des composites

 Conserver les performances thermomécaniques



Figure 2 : Organisation des travaux de recherche menés en collaboration avec Schneider Electric

La voie des microcomposites PP/renforts minéraux a été explorée par l'équipe de M. Pierre Bardollet. Ils ont testé trois types de renforts minéraux (talc, mica, carbonate de calcium) dans trois grades de PP homopolymères qui diffèrent par leur viscosité (MFI = « *Melt Flow Index* »). Ils ont également fait varier la granulométrie et la pureté des additifs minéraux. Les résultats ne seront pas présentés dans ce document.

De notre côté, nous avons investigué **la voie des alliages de polymères** dont les résultats font l'objet du **premier chapitre** du manuscrit. Au final, la solution retenue par *Schneider Electric* est la formulation de matériaux PP composites qui constitue la solution optimale au regard des performances atteintes et de son coût (matières, process...).

Le second objectif de notre étude est l'amélioration des propriétés FR de ces matériaux PP composites sans nuire aux propriétés de cœur des matériaux (propriétés thermomécaniques). Cette problématique a été étudiée en considérant deux approches opposées.

La première approche consiste à **incorporer aux composites des additifs FR en voie fondue** (traitement en masse). Il s'agit de la technique la plus répandue dans l'industrie. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés dans le **second chapitre**.

La seconde consiste en **l'emploi d'un revêtement ignifugeant** (*« coating »*). En effet, l'utilisation de revêtements pour conférer des propriétés FR à un matériau semble la méthode la plus simple et la plus efficace. Comparée à une addition en masse d'additifs, cette méthode permet de conserver les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier ses propriétés mécaniques. De plus, puisque l'inflammation se fait, en général, à la surface d'un matériau, il paraît essentiel que les propriétés FR y soient concentrées. Une première étude nous a permis d'en démontrer la faisabilité. En effet, l'application d'une peinture intumescente à la surface d'une éprouvette en polypropylène renforcé d'épaisseur 1,6 mm peut amener à un classement V-0 au test UL-94 (cf. Figure 3).





Figure 3 : Eprouvette de PP renforcé enduite avec une peinture intumescente après essai au test feu

Néanmoins, un des problèmes majeurs qui se posent lorsque l'on veut déposer un revêtement sur un matériau polymère est son **adhérence**. Le polypropylène, en particulier, présente une inertie chimique importante qui se traduit par une faible énergie de surface. Ainsi, il est habituel de devoir procéder à des traitements de surface avant toutes opérations de marquage et/ou de collage et/ou de dépôt. Le flammage, l'utilisation d'un « primer » d'adhésion ou encore le plasma sous vide sont des techniques largement utilisées. Nous avons opté pour la **technologie des traitements de surface par plasma froid** qui permettent de s'affranchir des problèmes rencontrés avec les techniques chimiques par voie humide, comme par exemple, les résidus de solvants et leurs toxicités. Les résultats obtenus par cette méthode sont ainsi présentés dans le **dernier chapitre**.

CHAPITRE 1

Amélioration des propriétés thermomécaniques du Polypropylène (PP)

Cette étude, qui entre dans le cadre du projet intitulé Thermoplus, est menée en collaboration avec l'équipe de M. Bardollet de la Direction Recherche Matériaux de l'entreprise Schneider Electric. Nous nous sommes focalisés sur la voie des alliages de polymères. L'objectif est d'augmenter la température maximale d'utilisation du PP de 100°C à 140°C en le mélangeant en voie fondue à un polymère technique. Le choix du polymère modifiant s'est porté sur le PC de bisphénol A car il s'agit d'un thermoplastique totalement amorphe qui présente une température de transition vitreuse Tg autour de 150°C. La sélection des composés utilisés pour compatibiliser les matériaux PP/PC s'est basée sur des critères de commodité, d'originalité mais d'efficacité dans d'autres systèmes en particulier le système PP/PA6. Nous avons donc utilisé deux composés contenant des groupements anhydride maléïque : un polypropylène maléïsé (PP-g-MA) et un terpolymère E(BuAMA) composé d'éthylène (E), d'un ester acrylique (acrylate de butyle BuA) et d'anhydride maléïque (MA). Le paragraphe II de ce document en constitue la partie expérimentale. Nous y présenterons de manière détaillée la nature et les principales propriétés des matériaux entrant dans la composition des diverses formulations étudiées. Celles-ci ont été préparées en voie fondue, en une seule étape, en utilisant un équipement de mélangeage mécanique. Cette technique de mise en œuvre ainsi que les techniques de caractérisation seront présentées dans ce paragraphe. La caractérisation des matériaux de référence et des alliages préparés fera l'objet du paragraphe III. La stabilité thermique sera étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) entre T_{amb} et 800°C. Les propriétés thermomécaniques (Tg et module de conservation E') seront mesurées entre -40 et 140°C par analyse dynamique mécanique (ADM). L'évolution de la Tg du PP sera reliée à l'observation des morphologies des matériaux par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés thermiques des mélanges mesurées par analyse enthalpique différentielle (AED) seront associées à leur microstructure caractérisée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS pour « Wide Angle X-Ray Scattering »).

I. Introduction

I.1. Généralités sur le polypropylène (PP)

Le PP fait partie de la classe des polyoléfines. Avec un tonnage représentant 21 % du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les **homopolymères**, les **copolymères** et les **compounds**.

Un **homopolymère** est obtenu par polymérisation Ziegler Natta d'un seul monomère, en l'occurrence le propylène (cf. Figure 4). Ce dernier est gazeux à température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'eau.



Figure 4 : Formule du monomère propylène

Un **copolymère** est un assemblage aléatoire ou ordonné d'au moins deux monomères, Dans le cas du polypropylène, il est obtenu par copolymérisation de propylène et d'éthylène. La structure de ces copolymères est semblable à celle des homopolymères avec une distribution statistique des motifs éthyléniques (copolymères statistiques). On estime que 20% de la production de matériaux étiquetés PP sont en fait des copolymères.

Les **compounds** sont des mélanges de PP et d'additifs minéraux ou des mélanges PP/élastomère. Parmi les charges minérales entrant dans la composition de compounds à base PP, citons par exemple les FV [v], les fibres de mica et des composés comme le talc [vi] ou le carbonate de calcium [vi]. La teneur de ces composés incorporés au PP n'excède pas 40%. Leur incorporation au PP améliore les propriétés thermiques et/ou mécaniques de ce dernier (tenue thermique - rigidité – résistance au choc...). Les compounds PP/élastomère sont caractérisés par une résistance aux chocs accrue à température ambiante et jusqu'à des températures allant jusque -40°C. Par contre, leur rigidité et leur tenue thermique sont plus faibles que celles des PP non modifié. Citons par exemple les mélanges PP/EPR (Ethylene Propylene Rubber) ou les mélanges PP/EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer). Avec l'apparition dans les années 1950 des **catalyseurs Ziegler Natta**, la production de PP croit très rapidement. Le principe de la polymérisation Ziegler Natta est décrit sur la Figure 5. Il consiste à ouvrir la double liaison des carbones pour provoquer un enchaînement des maillons en présence d'un catalyseur.



Figure 5 : Principe de la polymérisation Ziegler Natta

Les possibilités de répartition du groupement méthyle sont nombreuses du fait de l'asymétrie de son carbone porteur (cf. Figure 6). Si les groupements méthyles sont situés du même côté d'un plan formé par les carbones de la chaîne, le PP est **isotactique**. S'ils se situent alternativement de part et d'autre du plan, le PP est **syndiotactique**. Enfin, si la répartition des groupements méthyles se fait au hasard, le PP est **atactique**. La quasi totalité des PP synthétisés dans l'industrie est isotactique. De part ses propriétés semblables à celles d'une cire, le PP atactique est essentiellement utilisé par les fabricants de colles thermofusibles [vii,viii].



Figure 6 : Tacticité du PP

Les premiers catalyseurs étaient des composés organométalliques, de type trichlorure de titane, associé à un dérivé de chlorure d'aluminium. Depuis, une chimie particulière des catalyseurs Ziegler Natta s'est développée améliorant leur stéréospécificité et leur activité [ix]. Avec les catalyseurs Ziegler Natta de dernière génération, on obtient une isotacticité supérieure à 98% qui permet aux producteurs de s'affranchir des étapes de purification pour extraire le PP atactique [x]. L'activité des catalyseurs est passée de 2000 g de PP pour 1 g de Ti à plus de 600000 g de PP pour 1 g de Ti. A ces taux, le catalyseur est présent en quantité de traces, et les étapes de lavage ne sont plus nécessaires.

Les **métallocènes** constituent la dernière génération de catalyseurs développés pour la synthèse du PP [xi]. Ces catalyseurs homogènes à base de zirconium ont une activité catalytique 100 fois supérieure à celle des catalyseurs Ziegler Natta de dernière génération. Avec l'emploi des métallocènes, il est possible de contrôler complètement la tacticité du PP. Ils sont utilisés, par exemple, dans la synthèse de PP homopolymère à blocs, les uns cristallins, les autres amorphes (constitue un élastomère thermoplastique avec des zones cristallines rigides et des zones amorphes souples – cf. Figure 7). Là réside leur principal intérêt par rapport aux catalyseurs Ziegler Natta.



Figure 7 : Structure d'un homopolymère à blocs

Lors de la mise œuvre du PP, plus précisément au cours du refroidissement du matériau fondu, les chaînes isotactiques ou syndiotactiques s'organisent en lamelles cristallines. Le Tableau 3 présente quelques caractéristiques cristallographiques et thermiques des différentes formes cristallisées du PP.

Tableau 3 : Différentes formes cristallisées du PP

Propriétés	PP isotactique forme α	PP isotactique forme β	PP syndiotactique
Maille	monoclinique	hexagonale	orthorhombique
Paramètres de maille	a = 0,665 nm b = 2,095 nm c = 0,650 nm β = 99,3°	a = 1,274 nm b = 1,274 nm c = 0,635 nm β = 120°	a = 1,46 nm b = 0,56 nm c = 0,74 nm $\beta = 90^{\circ}$
Enthalpie de fusion ΔH_{f}	209 +/- 30 J/g	177 J/g	190 J/g

Le PP est un thermoplastique **semi cristallin**, c'est-à-dire qu'une partie des chaînes seulement est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme la phase **amorphe**. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines et de zones interlamellaires amorphes comme indiquée sur la Figure 8.



Figure 8 : Lamelles cristallines et zones amorphes

Dans le refroidissement à partir du fondu, les lamelles croissent dans les trois dimensions pour s'organiser en superstructures appelées **sphérolites** (cf. Figure 9). C'est le troisième niveau de l'organisation cristalline. Ces sphérolites sont formées de lamelles cristallines dont la croissance s'effectue à partir d'un germe [xii]. Le diamètre des sphérolites est donc déterminé par le nombre de germes de cristallisation par unité de volume et peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres.



Figure 9 : Structures sphérolitiques

Dans le matériau solide, les sphérolites sont contigues et leur taille dépend du nombre de germes formés, lui même lié au degré de surfusion. Lors du refroidissement d'une pièce moulée en PP, les temps de refroidissement augmentent de la surface vers le cœur du matériau. De ce fait, on observe une structure dite structure cœur – peau dans laquelle les sphérolites sont de très petite taille en surface, car le nombre de germes actifs est très important, et de plus en plus gros vers le cœur du matériau, car les germes actifs sont peu nombreux. Dans la pratique industrielle, il est nécessaire d'éviter cette formation de gros sphérolites car les propriétés mécaniques du matériau en sont fortement affectées. L'allongement à la rupture en traction d'éprouvettes de PP passe par exemple de 400% à moins de 20% pour des éprouvettes mal refroidies. La rupture se produit par fissuration intersphérolitique avant que le phénomène de striction ne puisse se développer. Les utilisateurs de PP s'assurent donc d'un refroidissement rapide de leurs pièces. Enfin, les producteurs de PP ajoutent souvent, lors du process, des **agents nucléants** minéraux ou organiques qui favorisent la germination au détriment du développement de la taille des sphérolites.

Parmi les agents nucléants inorganiques, les plus utilisés sont les silicates comme le talc [vi] et les sels de sodium [xiii,xiv,xv]. Leur utilisation présente de nombreux inconvénients. Tout d'abord, l'efficacité de l'agent nucléant dépend de la taille de ses particules et de leur degré de dispersion dans le polymère. Ces composés inorganiques doivent avoir une taille de particule extrêmement faible et être dispersés dans la matrice polymère de façon uniforme pour être efficaces. On utilise typiquement de l'ordre de 0,1% à 1% en poids de ces composés pour améliorer les propriétés mécaniques. En raison de leur insolubilité dans le polymère fondu lors de la mise en oeuvre, il est extrêmement difficile d'améliorer la transparence d'une composition polyoléfinique à l'aide de ces composés.

Parmi les agents nucléants organiques, on trouve les dérivés du sorbitol [xvi,xvii] et des polymères à haute température de fusion, tels le polyvinyle cyclohexane. Ces polymères, bien qu'étant efficaces à des taux d'incorporation très faibles (0,001%), présentent les mêmes problèmes que les agents inorganiques lorsqu'il s'agit d'améliorer la transparence d'une composition polyoléfinique. Les dérivés du sorbitol, appelés indifféremment agents nucléants ou **agents clarifiants**, sont les seuls qui permettent d'obtenir invariablement, en plus des propriétés mécaniques, une amélioration de la transparence du matériau. Par agent clarifiant, on désigne un agent nucléant qui confère au polymère une transparence améliorée. Ces composés sont fusibles ou solubles à la température de transformation de la polyoléfine.

La température de transition vitreuse du PP isotactique autour de -10°C devrait le rendre souple à température ambiante. Son caractère semi cristallin (entre 40 et 50%) lui confère une certaine rigidité, caractérisée par un module d'élasticité en traction relativement élevé (max : 1,6 GPa). Sa température de fusion comprise, selon les grades, entre 160 et 170°C et ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise œuvre. Toutes ces propriétés dépendent bien évidemment des grades de polymère, c'est-à-dire de la longueur de chaîne, de la présence possible de nœuds de réticulations, de la polydispersité, etc.

Nous allons maintenant présenter quelques stratégies utilisées dans l'industrie et dans les laboratoires de recherche publics ou privés pour améliorer les propriétés thermomécaniques du PP.

I.2. Amélioration de la stabilité thermomécanique du PP

Le Tableau 4 présente les différentes stratégies que nous pouvons mettre en œuvre pour améliorer les propriétés thermomécaniques des matériaux polymères en général et du PP en particulier. Certaines nécessitent la mise en œuvre d'une chimie complexe comme celles utilisant des additifs antioxydants qui inhibent les mécanismes de dégradation du PP ou utilisant des agents réticulant qui limitent la dégradation du PP au profit de sa réticulation. D'autres relèvent plus de la science des matériaux comme la voie renforts ou la voie des mélanges et alliages de polymères.

Stratégie	Voie
1. Limiter la dégradation thermooxydante	Chimique
du PP	Emploi d'additifs stabilisants ou antioxydants
	Examples enhánds stáriquement encombrás inheanhites
	exemples : phenois steriquement encomores - phosphiles
2 Favoriser la réticulation du PP	Chimique
	Emploi d'additifs – activation thermique
	1 *
	Exemples : peroxydes + co-agents
	Physique
	- irradiation (gamma, UV)
	- bombardement électronique
3. Renforcer le PP avec des charges	Additifs
minérales	
	Création de microcomposites ou de nanocomposites en
	fonction de la taille et du degré de dispersion de la ou les
	charge(s) utilisée(s)
4. Mélanger le PP à un polymère	Mélanges ou alliages de polymères
technique	

Tableau 4 : Stratégies permettant l'amélioration des propriétés thermomécaniques du PP

A l'exception de la voie des alliages de polymère ; stratégie que nous avons étudié ; nous nous limitons pour les autres approches à quelques généralités.

I.2.1. Les additifs antioxydants

Dans le cas des polyoléfines, **l'oxydation** est la principale cause de dégradation [xviii]. C'est un phénomène qui se manifeste pendant leur fabrication, leur stockage ou leur mise en œuvre. Le polypropylène (PP), qui présente un carbone très substitué (relié non seulement à un atome d'hydrogène mais aussi à des atomes de carbone), est particulièrement touché. Le mécanisme de dégradation des polyoléfines est un **mécanisme radicalaire en chaîne** (cf. Tableau 5).

Tableau 5 : Réactions radicalaires de dégradation oxydante des polyoléfines

Amorçage :	
Apponition de redieeur likaes	$R - H + O_2 \rightarrow R^{\bullet} + HOO^{\bullet}$
Appartion de radicaux nores	$2R-H+O_2\to 2R^\bullet+H_2O_2$
Propagation :	
	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$
Fixation de l'oxygène par les radicaux libres	$ROO^{\bullet} + R - H \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$
	$HOO^{\bullet} + R - H \rightarrow R^{\bullet} + H_2O_2$
	$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + HO^{\bullet}$
Branchement et scission des chaînes par dégradation des espèces peroxydes	$RO^{\bullet} + R - H \rightarrow ROH + R^{\bullet}$
Ferondaes	$OH^{\bullet} + R - H \rightarrow H_2O + R^{\bullet}$
Terminaison :	
Recombinaison radicalaire	$R^{\bullet} + R'^{\bullet} \to R - R'$

Appliqué au cas du PP, ce mécanisme peut être décrit selon le schéma présenté sur la Figure 10. La fixation de l'oxygène se traduit par la **formation de radicaux hydroxyles**, **d'espèces cétoniques**, **de scission de chaîne et de ramification entre les chaînes** provenant de **recombinaisons radicalaires**. Le matériau voit sa polarité augmenter avec l'avancement de sa dégradation et ses propriétés mécaniques diminuent. La dégradation du PP est **accélérée thermiquement ou photo-chimiquement**.



Figure 10 : Mécanismes de dégradation du polypropylène

L'emploi **d'additifs stabilisants ou antioxydants** apparaît ainsi comme une voie susceptible d'améliorer la stabilité thermique des thermoplastiques et en particulier du PP mais relève d'une chimie complexe pour la production et la mise en œuvre des stabilisants. Citons les phénols stériquement encombrés, les phosphites organiques, les thioéthers aliphatiques agissant en synergie avec les phénoliques pour la tenue à la chaleur sans oublier l'association amine encombrée / mercaptan. Les antioxydants phénoliques forment une famille très importante de dérivés porteurs de la fonction phénol encombrée stériquement. Ce sont les stabilisants de tous les polymères dégradés par oxydation. On distingue les dérivés mono et polyfonctionnels, issus de matières premières différentes (cf. Tableau 6).

Tableau 6 : Quelques additifs antioxydants et agents de synergie utilisés avec les polyoléfines



Les thioéthers sont des agents de synergie des antioxydants phénoliques qui augmentent la stabilité à la chaleur à long terme des polyoléfines. Citons par exemple les esters propioniques appelés DLTDP-DMTDP-DSTDP selon la nature de R (lauryl, myristyl ou stéaryl) ou le lauryl thiopropionate de pentaérythritol, ester propionique plus élaboré.

I.2.2. La voie réticulation

La réaction de **réticulation** du PP a lieu selon le mécanisme réactionnel présenté sur la Figure 11. Le **macro radical** est facilement obtenu par l'action de nombreux radicaux initiateurs, la réaction conduisant à ce macro radical se faisant spontanément dans le processus d'oxydation du polypropylène. Seule la réaction de **recombinaison** conduit à une réticulation du PP. Les réactions de **fragmentation** (β scission) entraînent une diminution de la taille de chaînes. Le ratio entre les réactions de recombinaison et de fragmentation va dépendre de plusieurs facteurs, notamment la température et la concentration en macro radicaux. La réaction de fragmentation a une énergie d'activation plus élevée que la réaction de recombinaison. Une augmentation de la température conduit donc à une augmentation de la fragmentation. Au contraire, une augmentation de la concentration de la concentration de recombinaison.

Formation du macroradical

 $-CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH_$ CH₃ CH₃ Recombinaison 2 — CH₂—CH₃ **CH**₂—CH₂—CH₂—CH radicalaire $C - CH_2 CH_2$ $-CH_2$ CH₃ CH₃ CH₃ Réticulation Fragmentation _____CH₂____CH₂___CH___ CH_2 -C=CH₂ + HC β scission CH_2

Figure 11 : Mécanisme de réticulation du PP

Différents procédés existent pour initier la réticulation des polyoléfines [xix,xx,xxi]. Tous les procédés exploités commercialement sont basés sur la formation de macro radicaux polyalcènes par le biais de la décomposition thermique de peroxydes, d'irradiation intense (γ ou UV), de bombardement électronique ou encore de greffage de fonctions silanes.

La réticulation du PP en présence de peroxydes seuls est envisageable mais cette méthode simple conduit souvent à une détérioration des propriétés du PP car les réactions de fragmentation des chaînes de PP sont prépondérantes. Le plus souvent, on leur associe donc des **co-agents de réticulation**. Il s'agit d'espèces capables de réagir avec les macro radicaux du PP par des réactions d'addition se produisant avant la fragmentation. Par ce biais, le macro radical est transformé en une espèce plus stable. Les co-agents efficaces possèdent au minimum deux fonctions réactives par molécule. Ils réagissent avec au moins deux macro radicaux de façon à former un réseau. Les co-agents les plus décrits dans la littérature sont les monomères polyfonctionnels (par exemple, les bi, tri ou tétra acrylates, les composés vinyliques, etc.).

Depuis peu, les traitements par **rayonnements ionisants** des matériaux polymères en général, et du PP en particulier, connaissent un développement important. Ces traitements permettent d'initier à température ambiante des réactions de réticulation parfaitement contrôlables en profondeur. Les réactions d'ionisation créent instantanément le long des chaînes du PP des radicaux libres précurseurs de la réticulation. Aussitôt, celle-ci s'opère par la formation d'un réseau tridimensionnel, par pontage direct entre atomes de carbone des différentes chaînes du réseau linéaire. Cela provoque une augmentation du taux de ramification et donc du poids moléculaire moyen du PP.

Ce sont les propriétés thermiques des polymères qui sont les plus modifiées par la réticulation. Elle leur confère des propriétés d'infusibilité et améliore nettement leur stabilité dimensionnelle en température. En règle générale, elle repousse leur température limite d'utilisation vers les températures plus élevées et accroît leur durée de vie. Dans le cas des thermoplastiques, à des températures supérieures à la température à laquelle le polymère non modifié commence à fluer, le polymère réticulé présente un comportement caoutchoutique et conserve ainsi une grande partie de ses caractéristiques thermomécaniques et dimensionnelles. Dans le cas des polymères semi cristallins, la réticulation permet de repousser leur température limite d'utilisation au-delà de leur température de fusion dans certaines conditions d'utilisation en pointe.

I.2.3. La voie microcomposites et nanocomposites

On désigne par **renfort** tout produit, ni soluble, ni miscible qui, incorporé à un polymère, permet d'améliorer une ou plusieurs propriétés de ce dernier. Le talc, silicate de magnésium $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ de forme lamellaire, permet d'augmenter la résistance thermique et la rigidité des matériaux polymères. Les micas sont des silicates lamellaires très économiques. Enfin, il existe d'autres renforts qui permettent d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des polymères. Citons par exemple le carbonate de calcium (CaCO₃) ou la wollastonite (CaSiO₃)... Les **nanocomposites** à matrice polymère constituent une nouvelle classe de matériaux. L'intérêt suscité par ces systèmes organiques/inorganiques tient au fait que la dispersion ultrafine et les interactions locales entre matrice et phase de renfort aboutissent à des propriétés, en particulier des propriétés mécaniques, supérieures à celles de leurs équivalents microcomposites ou macrocomposites.

I.2.4. Les alliages de polymères

I.2.4.1. Définitions

Le développement des **mélanges** et des **alliages de polymères** date des années 1940. En 1942, Dow Chemical commercialise le *Styralloy 22*, un mélange de polystyrène (PS) et de polybutadiène (BR). C'est la première fois que le terme « alliage » est utilisé en référence à un mélange polymérique [xxii]. La même année est brevetée la résine acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS) constituée de trois polymères : du polybutadiène, un copolymère styrène/acrylonitrile et du polybutadiène greffé styrène/acrylonitrile [xxiii]. Aujourd'hui, la voie des alliages ou mélanges de polymères est une des méthodes les plus couramment utilisées par les fabricants de résines et les compoundeurs pour obtenir des nouveaux matériaux polymères à tel point qu'en 1987, on estime que près de 23% des polymères commercialisés sont en fait des mélanges de polymères mais non identifiés comme tels [xxiv]. L'utilisation à grande échelle des mélanges de polymères est due au fait que deux ou plusieurs polymères ayant des propriétés très différentes peuvent être mélangés en voie fondue pour donner un nouveau matériau présentant des propriétés qui surclassent celles de chacun des constituants du mélange pris individuellement. Quelques exemples de brevets déposés sur des formulations de mélanges de polymères apparaissent dans le Tableau 7.

Matrice	Polymère modifiant	Propriétés améliorées	Référence
PA6	EVOH	 transparence propriétés barrières 	US Patent n° 4,427,825 (1984)
PC	Polyphosphanate + PU	- retard au feu (FR)	US Patent n° 4,350,799 (1982)
PC	5 à 45% ABS + 0,5 à 40% MBS [*]	 résistance aux chocs vieillissement 	US Patent n° 4,390,657 (1983)
PBT	EPDM greffé avec des acryliques	- stabilité thermique	EUR. Patent n° 230,703 (1987)

Tableau 7 : Quelques brevets sur des mélanges de polymères [xxiv]

* : résine methylmethacrylate/butadiene/styrene

Dans la littérature, on distingue les mélanges de polymères des alliages de polymères [xxiv]. Les **mélanges de polymères** (PB pour *« Polymer Blend »*) sont des mélanges d'au moins deux polymères ou copolymères. Les **alliages de polymères** (PA pour *« Polymer Alloy »*) sont en fait une classe spécifique de mélanges de polymères, comme indiqué sur le schéma de la Figure 12. Ce sont des mélanges de polymères non miscibles ayant une interface et/ou une morphologie modifiée.



Figure 12 : Mélanges de polymères et alliages de polymères

Un alliage de polymères est obtenu en compatibilisant un mélange de polymères non miscibles. Le rôle de **l'agent compatibilisant (AC)** est similaire à celui d'un émulsifiant, c'est-à-dire qu'il doit migrer à l'interface afin de réduire les dimensions de la phase dispersée qui se présente sous la forme de nodules (sphères) ou de lamelles ; et stabiliser la morphologie de l'alliage. Les AC les plus répandus sont des copolymères à blocs ou greffés. Ils sont, soit synthétisés puis ajoutés lors de la mise en œuvre du mélange de polymères, soit créés in situ par des processus réactifs contrôlés lors de la mise en œuvre du mélange. La première méthode présente l'avantage d'un meilleur contrôle de la structure moléculaire de l'AC mais nécessite l'utilisation de procédés de synthèse spécifiques et coûteux. La seconde méthode, appelée compatibilisation réactive, est moins coûteuse à condition d'utiliser des équipements de mise en œuvre en continu. Mais cette méthode ne permet pas un contrôle optimal de l'AC [xxiv,xxv].

Les mélanges de polymères miscibles (MPB) se subdivisent en deux catégories : les mélanges de polymères homologues et les mélanges de polymères hétérogènes. Dans le premier cas, il s'agit en général de fractions du même polymère avec une étroite distribution des masses moléculaires. Dans le

second cas, il s'agit d'un mélange de polymères, homogène au niveau moléculaire et associé à une énergie libre de mélange ΔG_m négative. Des exemples de mélanges de polymères miscibles sont donnés dans le Tableau 8.



Tableau 8 : Quelques exemples de mélanges binaires de polymères miscibles

Pour les mélanges de polymères non miscibles, on a $\Delta G_m \ge 0$. La miscibilité d'un mélange de polymère étant définie en terme d'équilibres thermodynamiques, elle doit être considérée en fonction de variables indépendantes comme la température, la pression, la masse moléculaire, etc. pour lesquelles l'énergie libre de mélange ΔG_m est négative. Pour les mélanges de polymères, ΔG_m peut être exprimée par :

où R, T, V, ΔH_m , ϕ_i et $\chi_{1,2}$ sont respectivement la constante des gaz parfaits, la température, le volume (molaire) du système, l'enthalpie de mélange, la fraction volumique du composant i (i = 1,2) et le paramètre interaction polymère-polymère.

Sans entrer dans des considérations thermodynamiques trop poussées car ce n'est pas l'objectif de notre étude, le paramètre interaction polymère-polymère $\chi_{1,2}$ est fonction de trois contributions que sont les forces de dispersion, le volume libre et les interactions spécifiques. Sous sa forme simplifiée, il peut être exprimé par :

$$\chi_{1,2} = \left(a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2T\right) \left(b_0 + b_1\phi_2 + b_2\phi_2^2\right)$$
 Eq. 2

Les méthode utilisées pour étudier la miscibilité des mélanges peuvent être classifiées en trois catégories : les méthodes permettant de définir les diagrammes d'équilibres de phase, les méthodes de mesure de $\chi_{1,2}$ et les méthodes dites « indirectes » [xxiv]. Les techniques expérimentales utilisées pour étudier la morphologie des mélanges de polymères sont présentées dans le Tableau 9.

Technique		Gamme utile (µm)	Taille de domaine
Microscopie	Optique	1 à 100	renforts - mélanges non miscibles - trous
	MEB	10 ⁻² à 100	agrégats de charges - alliages de polymères renforts - mélanges non miscibles - trous
	MET	10 ⁻³ à 5	moléculaire - sphérolites - agrégats de charges - alliages de polymères - renforts
Spectroscopie	IR	2.10^{-4} à 5.10^{-3}	interatomique - moléculaire
Thermique	AED	5.10 ⁻⁴ à 10 ⁻³	moléculaire - sphérolites
Mécanique	ADM	5.10 ⁻⁴ à 10 ⁻³	moléculaire - sphérolites
Diffraction	WAXS	10^{-4} à 10^{-3}	interatomique - moléculaire
	SAXS	10 ⁻³ à 10 ⁻¹	moléculaire - sphérolites - agrégats de charges - alliages de polymères
	SANS	5.10 ⁻² à 5	agrégats de charges - alliages de polymères renforts

Tableau 9 : Techniques utilisées pour étudier la morphologie des mélanges de polymères

La plupart des méthodes utilisées pour étudier la miscibilité de polymères ne permettent pas la détermination directe, soit de ΔG_m , de ΔH_m , ou de $\chi_{1,2}$. Les informations recueillies doivent être considérées comme des mesures de « miscibilité apparente », c'est-à-dire des mesures de degré de dispersion. La méthode indirecte la plus connue est la mesure de Tg. Pour un mélange polymère A/polymère B, la détection de deux Tg caractéristiques des deux polymères (TgA et TgB) est considérée comme une indication de non miscibilité. En fait, la détection d'une seule Tg, quelle que soit la composition du mélange, signifie uniquement que la taille des domaines du mélange est inférieure à 15 nm. Sur la Figure 13 est représentée schématiquement l'évolution en fonction de la température du module de conservation de deux polymères A et B seuls (lignes pleines) et de leur mélange 50/50 (ligne pointillée). La chute soudaine du module est associée au début de la mobilité des molécules autour de la Tg. Les quatre schémas illustrent :

(1) Mélange de polymères A et B miscibles avec une seule Tg pour le mélange 50/50,

(2) Mélange de polymères A et B non miscibles avec la détection de T_{gA} et T_{gB} pour le mélange 50/50,

(3) Mélange de polymères A et B partiellement miscibles avec la détection de deux T_g :

 $T_{g1} > T_{gA}$ et $T_{g2} < T_{gB}$ - Miscibilité limitée à une faible concentration de A dans B et de B dans A,

(4) Mélange de polymères A et B compatibilisés (fine dispersion de A dans B) et une zone de transition vitreuse large.



Figure 13 : Représentation du module de conservation en fonction de la température - du polymère A, du polymère B (lignes pleines) - de leur mélange 50/50 (ligne pointillée)

I.2.4.2. Alliages de polymères à matrice PP

Pour la réalisation de nouveaux alliages, les polyoléfines comme le PP présentent un intérêt particulier en raison de leur faible coût et de leur facilité de mise en œuvre. Malheureusement, de part leur structure apolaire, elles sont non-miscibles avec des polymères polaires comme le PA6 ou le PC. La Figure 14 présente la morphologie caractéristique de ce type de mélange non compatibilisé avec le PP comme résine matrice ou adjuvant polymère en fonction de sa teneur au sein du mélange [xxiv].



- A: matrice
- B: phase dispersée

Figure 14 : Morphologie des mélanges de polymères non miscibles
Elle consiste en la formation par **coalescence** de nodules de la phase minoritaire plus ou moins bien dispersés au sein de la matrice. Ces nodules de taille importante et peu adhérents à la matrice constituent des « points » de fragilité lors de la sollicitation mécanique de l'alliage.

L'évolution de la morphologie de ces matériaux au cours de leur mise en œuvre est un phénomène très complexe encore peu compris malgré le nombre d'études très importantes portant sur ce sujet. Dans le cas de mélanges PP/PC, Favis et Chalifoux [xxvi] montrent, sur la base d'observations microscopiques (microscopies optique et électronique), que le phénomène de coalescence dépend de la concentration de la phase dispersée. Le diamètre d des nodules de la phase dispersée est relié à la fraction volumique ϕ de la phase dispersée selon :

$$d \propto \phi^{2/3}$$
 Eq. 3

Everaert et al. [xxvii] ont mis en œuvre par extrusion des mélanges de PP isotactique avec une phase amorphe contenant des concentrations variables de PS et PPE miscibles. Ils ont étudié l'influence du paramètre rhéologique p, défini comme le rapport de la viscosité à l'état fondu de la phase dispersée η_d sur la viscosité à l'état fondu de la matrice η_m , sur l'évolution de la morphologie des mélanges. La teneur en phase dispersée varie de 1% à 30% dans une gamme de rapport de viscosité allant de 0,05 à 20. L'influence du rapport de viscosité sur l'évolution de la taille des domaines de la phase dispersée est observée pour des mélanges dont la teneur de la phase dispersée n'excède pas 20% :

• Les matrices très visqueuses (p << 1) favorisent les mécanismes de dislocation des nodules en raison du transfert efficace des contraintes de cisaillement vers la phase dispersée.

• Au contraire, les matrices de faible viscosité (p > 1) agissent comme un lubrifiant de la phase dispersée favorisant la coalescence.

A des concentrations plus importantes, la coalescence est très importante et l'influence du rapport de viscosité devient moins évidente. Les dispersions les plus fines sont observées pour p égal à 1.

La compatibilisation des systèmes PP/PA6 et PP/PC a fait l'objet de nombreuses études. Les conditions de mise en œuvre des alliages de polymères ont une forte influence sur leur microstructure qui conditionne leurs propriétés, notamment mécaniques [xxviii].

Li et Hu [xxix] ont étudié au MEB, l'évolution de la taille des nodules de PA6 dans le PP en fonction de la durée de l'opération de mise en œuvre (malaxage), de la teneur en PA6 et de la présence ou non d'un copolymère PP greffé PA6 (PP-g-PA6) utilisé comme AC. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Pour une teneur en PA6 < 1%	Avec AC	Sans AC
$\overline{d}_{nodules}$ pour un temps de malaxage de 2 min	~ 0,6 µm	~ 0,6 µm
Evolution de $\overline{d}_{nodules}$ pour t > 2 min	Stable	1 µm
Pour une teneur en PA6 comprise entre 1 et 10%	Avec AC	Sans AC
$\overline{d}_{nodules}$ pour un temps de malaxage de 2 min	~ 0,6 µm	~ 0,6 µm
Evolution de $\overline{d}_{nodules}$ pour t > 2 min	1,5 µm	4 µm
Pour une teneur en PA6 égale à 20%	Avec AC	Sans AC
$\overline{d}_{nodules}$ pour un temps de malaxage de 2 min	~ 1 µm	12 µm
Evolution de $\overline{d}_{nodules}$ pour t > 2 min	1,5 µm	5 µm

Tableau 10 : Evolution de la taille des nodules de PA6 en fonction du temps de malaxage en présence ou non d'un AC (Li et Hu [xxix])

Pour les mélanges PP/PA6 sans AC pour lesquels la teneur en PA6 est inférieure à 10%, le diamètre moyen des nodules de PA6 formés dans les deux premières minutes de mise en œuvre est de 0,6 μ m et ne dépend pas de la teneur en PA6 au sein du mélange. Le phénomène de coalescence se développe à partir de 2 minutes de malaxage et l'augmentation de la taille des nodules de PA6 qui en résulte est proportionnelle à la concentration en PA6. Pour le mélange PP/PA6 pour lequel la teneur en PA6 atteint 20%, les nodules de PA6 formés durant les deux premières minutes de mise en œuvre sont beaucoup plus grosses (~ 12 μ m) et de forme irrégulière. Leur diamètre moyen diminue entre 2 et 6 minutes de malaxage du mélange et se stabilise autour de 5 μ m. En présence de l'AC, la taille moyenne des nodules de PA6 formés dans les deux premières minutes de mise en œuvre est de 0,6 μ m pour une teneur en PA6 comprise entre 0,5 et 10% et n'excède pas 1 μ m pour une teneur en PA6 de 20%. La présence du PP-g-PA6 limite fortement le développement du phénomène de coalescence.

Dans le cas de systèmes pour lesquels l'AC a une plus grande affinité pour un des composants du mélange, le protocole de mise en œuvre (c'est-à-dire le nombre et l'ordre des opérations de mélangeage), devient un paramètre clé dans l'optimisation et la stabilisation de la morphologie des alliages. Par exemple, Willis et al. [xxx] ont étudié des mélanges ternaires PP/PA6/ionomère. L'ionomère utilisé comme AC est un copolymère de poléthylène et d'un mélange d'acide méthacrylique, de méthacrylate de zinc et d'isobutylacrylate. Il a une plus grande affinité avec le PA6 dans les mélanges PP/PA6. Sa migration à l'interface est facilitée lorsqu'il est initialement mélangé avec le PP, composant avec lequel il a le moins d'affinité.

Le Tableau 11 présente quelques copolymères greffés testés comme AC des systèmes PP/PA6 et PP/PC.

Système	AC	Formule	Réf.	Efficacité démontrée
	Copolymère PP greffé anhydride maléique (MA) PP-g-MA	O PP PP	[xxxi],[xxxii] [xxxiii],[xxxiv]	Oui
	Copolymère PP greffé méthacrylate de 2,3-époxypropyle (GMA) PP-g-GMA	СH ₃ РР-СH ₂ -СН-С-О-СH ₂ О	[xxxii]	Non
PP/PA6	Copolymère PP greffé acide prop-2- ènoïque (Acide acrylique AA) PP-g-AA	PP=CH C=O OH	[xxxiii]	Oui
Copolymère Styrène\Ethylène\ Butadiène\Styrène (SEBS) n.d. greffé anhydride maléique SEBS-g-MA	n.d.	[xxxv],[xxxvi] [xxxvii]	Oui	
PP/PC	Copolymère PP-g- GMA	$\begin{array}{c} CH_{3} \\ PP-CH_{2}-CH-C-O-CH_{2} \\ O \\ O \end{array}$	[xxxviii],[xxxix]	Oui
	Copolymère (SEBS)	n.d.	[xl]	Oui

Tableau 11 : Copolymères greffés testés pour compatibiliser les systèmes PP/PA6 et/ou PP/PC

Roeder et al. [xxxi] ont étudié l'influence d'un copolymère PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA) sur la compatibilisation du mélange PP/PA6. Les données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Compatibilisation du mélange PP/PA6 avec le PP-g-MA (Roeder et al. [xxxi])

AC	PP-g-MA
Composition	PP+PP-g-MA/PA6 70/30
Mise en œuvre	Extrudeuse monovis - $L/D = 4$ (L et D respectivement longueur et diamètre de la vis) T : 230°C Vitesse de rotation de la monovis : 70 rpm
Caractérisation	Spectroscopie IRTF en transmission Propriétés thermiques : analyse enthalpie différentielle (AED) Morphologies : microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET)

La création, à l'interface PP/PA6, d'un nouveau copolymère par réaction entre les groupements carboxyles du motif anhydride maléique greffé au PP et les fonctions amines terminales du PA6 est confirmée par spectroscopie IRTF avec la vibration à 1674 cm⁻¹ des carbonyles du groupement imide formé à l'interface. (cf. Figure 15).



Figure 15 : Réaction à l'interface PP/PA6 entre les groupements carboxyles du MA greffé au PP et les groupements amines terminaux du PA6

Cela est corrélé avec les résultats des analyses thermiques (AED) réalisées sur les matériaux après extraction de la phase PA6 à l'acide formique. Pour le mélange binaire PP/PA6, la fusion du PA6 n'est plus observée, ce qui témoigne d'une extraction complète du PA6. Au contraire, pour le mélange compatibilisé PP/PP-g-MA/PA6, la présence du pic de fusion du PA6 indique que l'extraction du PA6 est incomplète. Cela est dû, selon les auteurs, à la présence de liaisons covalentes à l'interface PP/PA6. Les observations microscopiques (MEB et MET) révèlent une forte diminution de la taille des nodules de PA6 pour le mélange PP/PP-g-MA/PA6, ainsi qu'une dispersion plus homogène de ces nodules dans la matrice PP.

Tedesco et al. [xxxii] ont comparé l'efficacité de deux copolymères, un PP-g-MA et un PP-g-GMA (dont les formules sont présentées dans le Tableau 11 page 39) comme AC du système PP/PA6. Le premier est un AC très efficace du mélange PP/PA6. Le second représente une alternative au PP-g-MA en raison de la réactivité effective du groupement époxyde avec les groupements hydroxyles, carboxyles ou amines [xxxviii]. Les données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 13.

AC	PP-g-MA et PP-g-GMA
Composition	PP/PA6 70/30 PP/PA6/AC 67/30/3
Mise en œuvre	Malaxeur T : 230°C Vitesse de rotation des rotors : 50 rpm Durée de mise en œuvre : 5 min
Caractérisation	AED - MEB - Tests mécaniques

Tableau 13 : Etude comparative de l'efficacité de deux copolymères comme AC du mélange PP/PA6 (Tedesco et al. [xxxii])

Les propriétés thermiques des matériaux sont caractérisées par AED. Les propriétés mécaniques sont corrélées aux observations morphologiques. Celles-ci révèlent une forte réduction de la taille des nodules de PA6 dans le PP en présence de PP-g-MA. Avec le PP-g-GMA, la réduction de la taille des nodules est plus limitée. La présence de trous révèle une mauvaise adhésion à l'interface PP/PA6. Les

propriétés mécaniques des mélanges PP/PA6 et PP/PP-g-GMA/PA6 sont inférieures à celles des matériaux de référence (PP vierge et PA6 vierge). Avec le PP-g-MA, ils enregistrent, au contraire, une amélioration des propriétés mécaniques attribuée à l'homogénéisation de la morphologie du mélange. Les propriétés thermiques des matériaux PP/PP-g-MA/PA6 en sont fortement modifiées. La forte réduction de la taille des nodules de PA6 dans la matrice PP modifie les processus de cristallisation du PP et du PA6. Ils enregistrent une forte augmentation de la T_c du PP (+9°C) et la disparition du pic de cristallisation du PA6 à la T_c du PA6. Ils émettent donc l'hypothèse que la cristallisation du PA6 se déroule à la T_c du PP. Mais il ne s'agit pas, selon eux, d'un processus de co cristallisation car la fusion du PA6 n'est pas modifiée.

La Mantia et Mongiovi [xxxiii] ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux PP/PA6 à matrice PA6, compatibilisés ou non compatibilisés, en fonction du temps de malaxage des matériaux et de la nature de l'AC utilisé (cf. Tableau 14).

Tableau 14 : Etude comparative de l'efficacité de deux copolymères comme AC du mélange PP/PA6 et influence du temps de malaxage des mélanges (La Mantia et Mongiovi [xxxiii])

AC	PP-g-MA et PP-g-AA
	PP/PA6 20/80
Composition	PP-g-MA/PA6 20/80
	PP-g-AA/PA6 20/80
	Malaxeur
Mise en œuvre	T : 240°C
	Vitesse de rotation des rotors : 60 rpm
	Durée de mise en œuvre : 6, 20 ou 60 min
Caractérisation	MEB - Tests mécaniques

Pour le mélange non compatibilisé PP/PA6, les propriétés mécaniques des matériaux malaxés pendant 20 minutes sont légèrement supérieures à celles des matériaux malaxés pendant 6 minutes. Ils émettent l'hypothèse, non vérifiée mais corrélée aux observations morphologiques, d'une compatibilisation du système PP/PA6 par création d'un copolymère PA6-g-PP à l'interface. Pour des temps de malaxage plus longs (60 minutes), les matériaux présentent des propriétés mécaniques fortement dégradées.

Ils ont montré l'efficacité d'un copolymère PP greffé acide acrylique (PP-g-AA) dont la formule apparaît dans le Tableau 11 page 39. Mais la thermolabilité de la fonction acide acrylique greffée sur les chaînes de PP entraîne une diminution du degré de compatibilisation du système PP/PA6 avec l'augmentation de la durée de mise en œuvre des matériaux. Ils observent en effet une dégradation des propriétés mécaniques des matériaux PP-g-AA/PA6 corrélée à l'augmentation de la taille des nodules de la phase dispersée lorsque la durée de malaxage augmente de 6 à 20 minutes.

Selon eux, deux phénomènes qui conduisent à des changements de structure et de morphologie entrent en compétition : la compatibilisation et la dégradation thermomécanique. Le phénomène de dégradation consiste en la scission des chaînes de PA6 par hydrolyse initiée par les fonctions acides thermolabiles et éliminées des chaînes de PP. Dans les premiers temps de mise en œuvre, les groupements AA tendent à réduire la tension interfaciale, ce qui entraîne une homogénéisation de la morphologie du mélange PP-g-AA/PA6. C'est l'étape de compatibilisation du mélange. Pour des temps de malaxage plus longs, la dégradation des groupements AA greffés sur les chaînes de PP entraîne une augmentation de la coalescence des nodules de la phase dispersée.

Tasdemir [xxxv] a étudié l'influence d'un copolymère à blocs Styrène\Ethylène\Butadiène\Styrène (SEBS) fonctionnalisé par des groupements MA sur la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques de mélanges PP/PA6. Les paramètres expérimentaux sont précisés dans le Tableau 15.

AC	SEBS-g-MA
	Mélanges binaires
	PP/PA6 80/20 (groupe 1) - PP/PA6 60/40 (groupe 2)
Composition	Mélanges ternaires
	PP/PA6/SEBS-g-MA 60/30/10 (groupe 3)
	PP/PA6/SEBS-g-MA 70/20/10 (groupe 4)
	PP/PA6/SEBS-g-MA 80/10/10 (groupe 5)
	Extrudeuse bi vis
	T : 180 - 220°C
	Vitesse de rotation des vis : 300 rpm
Mise en œuvre	
	Presse à injecter
	T : 210 - 230°C
	P : 40 bar
Caractérisation	Propriétés thermiques par AED - morphologies au MEB - propriétés mécaniques

Tableau 15 : Compatibilisation du mélange PP/PA6 avec le SEBS-g-MA (Tasdemir [xxxv])

L'introduction du SEBS-g-MA entraîne une forte augmentation de l'allongement à la rupture (EB) et une amélioration de la résistance aux chocs par rapport aux mélanges binaires PP/PA6. Par contre, les autres propriétés (module d'élasticité, contrainte de rupture en traction (TS) et dureté Shore (D) sont dégradées. L'auteur n'a pas relié ces changements de propriétés mécaniques aux changements de morphologie. Il observe une homogénéisation des mélanges ternaires qui se traduit par une forte diminution de la taille des nodules de PA6 et une meilleure dispersion de ceux-ci dans la matrice.

Les propriétés thermiques des matériaux ne sont pas modifiées par la présence du SEBS-g-MA. Cependant, il faut noter que l'auteur ne présente que les thermogrammes de fusion des matériaux. L'amélioration de la compatibilisation des mélanges de polymères semi cristallins comme le mélange PP/PA6 se traduit par une forte réduction des domaines de la phase dispersée qui entraîne une modification des phénomènes de transition vitreuse des zones amorphes et de cristallisation des zones cristallines de la matrice et de la phase dispersée. Cette étude est principalement axée sur les performances des matériaux PP/PA6/SEBS-g-MA en terme de propriétés mécaniques. D'autres études portant sur l'évolution de la compatibilisation de mélanges PP/PA6 en présence de SEBS-g-MA ont démontré l'efficacité de ce copolymère [xxxvi, xxxvii].

Zhihui et al. [xxxviii] ont étudié l'influence du PP-g-GMA sur la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques de mélanges PP/PC dont ils ont fait varier la teneur en PC de 10 à 30 %. Les différentes formulations et les conditions de mise en œuvre sont précisées dans le Tableau 16.

AC	PP-g-GMA	
	Mélanges binaires PP/PC : 100/0 - 90/10 - 80/20 et 70/30	
	Mélanges ternaires PP/ PP-g-GMA/PC	
Composition	A 10% de PP-g-GMA	
1	80/10/10 - 70/10/20	
	A 30% de PC	
	67,5/2,5/30 - 65/5/30 - 60/10/30 et 50/20/30	
	Extrudeuse bi-vis - T : 250°C - v : 100 rpm	
Mise en œuvre		
	Presse à injecter- T : 220 - 250°C - P : 60 MPa	
	MEB après extraction du PC au dichlorométhylène CCl ₂	
Caractérisation	AED (avant et après extraction du PC)	
	Essais mécaniques	

Tableau 16 : Compatibilisation du mélange PP/PC avec le PP-g-GMA (Zhihui et al. [xxxviii])

Les observations au MEB des matériaux ternaires révèlent une forte diminution de la taille des nodules de PC qui dépend de la teneur en PP-g-GMA. Pour les matériaux composés à 30% en PC, le diamètre moyen passe de 20 µm pour le mélange binaire à moins de 2,5 µm pour le mélange ternaire contenant 20% de PP-g-GMA.

Pour les mélanges binaires PP/PC, les températures de fusion T_f et de cristallisation T_c du PP ne sont pas modifiées et la température de transition vitreuse T_g du PC est constante. Pour les mélanges ternaires PP/PP-g-GMA/PC, ils enregistrent une augmentation de la T_c du PP et une baisse de la T_g du PP liée à l'homogénéisation des mélanges. L'augmentation de la T_c du PP et la baisse de la T_g du PC sont proportionnelles à la teneur en PP-g-GMA. Ils émettent l'hypothèse que le GMA agirait comme agent nucléant du PP. Mais il peut s'agir d'un phénomène lié à la forte réduction des nodules de PC dans la matrice PP. Dans ce cas, les nodules de PC de tailles très réduites, constituent des sites de nucléation du PP. C'est l'hypothèse avancée par Tedesco et al. [xxxii] qui observent des modifications similaires dans le cas de systèmes PP/PP-g-MA/PA6.

Les courbes AED des mélanges ternaires PP/PP-g-GMA après extraction du PC au dichlorométhylène CCl_2 font apparaître la T_g du PC ; ce qui témoigne d'une extraction incomplète du PC pour ces matériaux. Pour les mélanges binaires PP/PC, la T_g du PC n'est pas observée. Pour les auteurs, ce résultat valide l'hypothèse de la création in situ d'un copolymère PP-g-PC à l'interface PP/PC selon le mécanisme proposé par Akkapeddi et al. [xli] et présenté sur la Figure 16. A l'interface PP/PC, des liaisons covalentes sont crées par réaction entre les groupements époxydes du PP-g-GMA et les fonctions hydroxyles terminales du PC.



Figure 16 : Réaction à l'interface PP/PC entre les groupements époxy du GMA greffé au PP et les groupements hydroxyles du PC

Les propriétés mécaniques des mélanges binaires se dégradent avec l'augmentation de la teneur en PC. Une augmentation de 10 à 30% de la teneur en PC a pour conséquence une baisse de 60% de la résistance aux chocs et une baisse de 10% du module d'élasticité par exemple. Pour les mélanges ternaires composés à 30% en PC, l'augmentation de la teneur en PP-g-GMA entraîne une amélioration des propriétés mécaniques liées à l'amélioration de la compatibilisation du mélange. Mais certaines propriétés, comme l'allongement à la rupture, restent inférieures à celles enregistrées pour le matériau de référence PP/PC 90/10.

II. Partie expérimentale

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. La matrice polypropylène (PP)

Le polypropylène est fourni par *Total Petrochemicals (Arkema)*. Les données fournisseur du grade commercial utilisé (*PPH 7060*) sont présentées dans le Tableau 17.

PP Symbole normalisé ÇH3 Formule CH₂--CH Jn Grade PP H7060 Tacticité isotactique MFI (230°C/2,16 kg) 12 g/10 min 160 - 165°C Zone de fusion (AED) Module d'élasticité en traction 1,55 GPa (ISO 527-2) Contrainte de rupture en traction 32 MPa (ISO 527-2)

Tableau 17 : Caractéristiques du polypropylène utilisé

II.1.2. Le polycarbonate (PC) modifiant

Le polycarbonate est fourni par *Sabic Innovative Plastics*. Les données fournisseur du grade *Lexan* 151R utilisé sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Caractéristiques du polycarbonate utilisé

Symbole normalisé	PC
Formule	$ \begin{array}{c c} & CH_3 & O \\ \hline C & CH_3 & O \\ CH_3 & O & C \\ \hline CH_3 & O & O \\ \end{array} \right)_n $
Grade	Lexan 151R
MFI (300°C/1,2 kg) (ASTM D1238)	2,5 g/10 min
Absorption eau (ASTM D570)	0,15%
Contrainte de rupture en traction (ASTM D638)	65,5 MPa
Allongement à la rupture en traction (ASTM D638)	110%

II.1.3. Les agents compatibilisant (AC)

Les terpolymères E(BuAMA) sont fournis par *Total Petrochemicals (Arkema)*. Deux grades de *Lotader* qui diffèrent principalement par leur teneur en comonomères BuAMA sont testés. Les données fournisseur de ces matériaux figurent dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques des terpolymères Ethylène/Acrylate de butyle/Anhydride maléïque

Symbole normalisé	E(BuAMA)		
	Ethylène	Acrylate de but	yle Anhydride maléïque MA
Formule	НС=СН	n - Bu - O - C - C	$H=CH_2 \qquad O = \bigcirc O = O$
Grades	Lo	tader 3410	Lotader 8200
Teneur en BuAMA		20 %	9 %
Code matériau	E(BuAMA)-20		E(BuAMA)-9
MFI (190°C/2,16 kg) (ASTM D1238)	5 g/10 min 200 g/10 min		200 g/10 min
Teneur en MA (IRTF)		3 %	2,8 %
Température de fusion (AED)	91°C		100°C

Les copolymères PP-g-MA sont fournis par *Uniroyal Chemical (Crompton)*. Trois grades commerciaux de *Polybond* sont testés. Ils diffèrent principalement par le taux de greffage en groupements anhydride maléique (MA). Les caractéristiques fournisseur sont détaillées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Caractéristiques des matériaux polypropylène maléïsé

Symbole normalisé	PP-g-MA		
Formule	CH ₃ CH ₃ CH ₃ MA		
Grades	Polybond 3002	Polybond 3150	Polybond 3200
Teneur en MA	0,2 %	0,5 %	1,0 %
Code matériau	PP-g-MA-0,2	PP-g-MA-0,5	PP-g-MA-1
MFI (230°C/2,16 kg) (ASTM D1238)	7 g/10 min	50 g/10 min	115 g/10 min
Densité à 23°C (ASTM D792)	$0,91 \text{ g/cm}^3$		
Zone de fusion (AED)	160 - 170°C		

II.2. Mise en œuvre des formulations

Les compostions des matériaux préparés par malaxage sont décrites dans le Tableau 21.

Matárian	Composition (%)		
Materiau	PP	РС	AC
PP	100	_	_
PP/PC	75	25	_
PP/PC/PP-g-MA-X*	75	22	3
PP/PC/E(BuAMA)-Y**	75	22	3

Tableau 21: Systèmes PP/PC étudiés

* : X se rapporte à la teneur en MA du grade de Polybond utilisé

** : Y se rapporte à la teneur en comonomères BuAMA du grade de Lotader utilisé

Leur mise en œuvre se fait en une seule étape, c'est-à-dire que tous les composants des mélanges (PP et PC pour le mélange binaire, PP, PC et AC pour les mélanges ternaires) sont introduits simultanément dans la chambre de malaxage. Nous avons utilisé l'unité d'entraînement *Plasti-Corder* (*Brabender*) présentée sur la Figure 17.



Figure 17 : Ensemble de malaxage

Ce système se compose d'une unité dynamométrique (mesure du couple et de la vitesse de rotation) et d'un boîtier de régulation de température composé de six régulateurs. L'unité permet d'entraîner les rotors du malaxeur. Les deux rotors tournent en sens inverse (mouvement contrarotatif). Le cisaillement répété du matériau au niveau de l'entrefer rotor/paroi et le broyage intensif dans l'espace rotor/rotor provoquent un échauffement important. Le produit, surchauffé au niveau de la paroi, est entraîné vers le centre de l'appareil par le mouvement contrarotatif des deux rotors. L'ensemble est couplé à une interface *PL 2000-6* commandée par un ordinateur qui permet l'acquisition en temps réel du couple et de la température. Cela permet de suivre l'évolution du mélange et sa dégradation éventuelle du fait de l'association chauffage/oxygène.

La température de consigne est fixée à 230°C. La vitesse de rotation des rotors est fixée à 50 rpm. La masse totale de matière malaxée est fixée à 200 g. L'incorporation des composants des mélanges se déroule selon le mode opératoire décrit dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Mode opératoire de mise en œuvre des formulations par malaxage

Temps	Opération
t = 0 min.	Introduction des matériaux
t = 15 min.	Extraction du matériau

Les formulations obtenues par malaxage sont inutilisables telles quelles et nécessitent une mise en forme préalable à toute utilisation et caractérisation. Elle se fait au moyen d'une presse hydraulique chauffante (cf. Figure 18).



Figure 18 : Presse hydraulique (Darragon)

Une plaque est réalisée avec environ 35g de matière placée dans un moule (100 x 100 x 1,6 mm³) entre deux plaques en acier revêtues d'un film de *Téflon*® (Polytétrafluoroéthylène) et d'un film de *Kapton*® (Polyimide) comme indiqué sur le schéma présenté en Figure 19. Recouvrir la surface des plaques en inox de polyimide permet de limiter la reproduction à la surface des défauts des plaques (rayures superficielles, trous...).

Lorsque la température des deux plateaux est stabilisée à la valeur de consigne fixée à 230°C, les plateaux sont mis en contact pendant 1 minute. Nous plaçons le "sandwich" de thermoformage sous une pression de 10 kN pendant 3 minutes, puis sous une pression de 40 kN pendant 5 minutes. Le refroidissement des plateaux se fait à l'aide d'une circulation d'eau pendant une vingtaine de minutes. Les plaques ainsi réalisées sont ensuite découpées afin d'obtenir des barreaux (40 x 4 x 1 mm³) utilisés pour les essais en analyse dynamique mécanique (ADM) ainsi que pour les observations au microscope électronique à balayage (MEB). Pour les observations en transmission au microscope optique, les matériaux se présentent sous la forme de films qui sont réalisés dans les mêmes conditions de température et de pression ; la matière étant placée entre deux films de Téflon® revêtus chacun

d'un film de Kapton®. Les poudres pour analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse enthalpique différentielle (AED) sont obtenues par broyage cryogénique d'un barreau préparé par thermoformage.



Figure 19 : Schéma du "sandwich" de thermoformage

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Propriétés thermiques et thermomécaniques

II.3.1.1. Analyse enthalpique différentielle (AED)

Il s'agit d'une technique calorimétrique différentielle. Son principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique qu'il faut fournir à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé. Il s'agit d'une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique dans les conditions isothermes ou non isotherme au cours d'une séquence de chauffe ou de refroidissement.

Parmi les applications classiques de cette technique, on peut citer : la détermination de la température de transition vitreuse T_g ; les mesures de taux de cristallinité ; la détermination de la température de fusion T_f ; l'étude de la ségrégation de phases ; l'analyse de la pureté de produits (pharmacologie) ; les mesures de taux de polymérisation des résines ; le suivi de la dégradation des polymères.

Dans notre étude, c'est une technique adaptée pour caractériser l'évolution de la cristallinité du PP qui constitue la matrice semi cristalline des mélanges PP/PC et PP/PC/AC. Le degré de cristallinité ϕ_i est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\varphi_{i} = 100 \times \frac{\Delta H_{f}^{0}}{\omega_{i} \Delta H_{f}}$$
 Eq. 4

où : ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion du PP isotactique (forme α) totalement cristallin (209 J/g) ΔH_f est l'enthalpie de fusion en J/g de l'échantillon mesurée par AED ω_i est la fraction massique du PP dans le mélange. Les pics de cristallisation sont interprétés selon la méthode issue des travaux de Maiti et Mahapatro [xlii]. La Figure 20 nous montre les données physiques importantes pour l'étude du phénomène de cristallisation.



 $T_{\rm c}$: Température de cristallisation correspondant au maximum du pic de cristallisation,

T_o: Température correspondant au début du phénomène de cristallisation,

 $T_{\rm o}-T_{\rm c}$: paramètre inversement proportionnel à la vitesse de croissance des sphérolites,

 $N=tan\alpha$: la tangente au pic, caractéristique de la vitesse de germination ou vitesse de nucléation.

Figure 20 : Données physiques obtenues à partir du pic de cristallisation

Les expériences sont réalisées sur un calorimètre *DSC 92 (Setaram)*. L'équipement de mesure est constitué de deux enceintes identiques régulées en température. Une des deux enceintes contient l'échantillon placé dans une nacelle en aluminium. Dans l'autre est placée une nacelle témoin en aluminium (nacelle vide de même masse). Le gradient de puissance électrique entre les deux enceintes est mesuré puis converti en flux de chaleur. Les analyses sont réalisées sous flux d'azote. Un étalonnage rigoureux de l'appareil a été effectué au préalable à partir de corps étalons dont la température et l'enthalpie de transition sont connues (In, Bi, Sn...). Le programme de température contrôlée est présenté dans le Tableau 23. Seules les séquences **3** (refroidissement du fondu au solide) et **5** (chauffage du solide au fondu) sont utilisées pour déterminer les propriétés thermiques des matériaux. La première séquence de chauffe est destinée à «effacer » le passé thermique des matériaux.

N° Séquence	Туре	Valeurs	Données mesurées
1	Montée	de T _{amb} à 270°C à 3°C.min ⁻¹	_
2	Palier	à 270°C pendant 5 min.	-
3	Descente	de 270°C à 100°C à 3°C.min ⁻¹	Enregistrement de T_o et T_c du PP
4	Palier	à 100°C pendant 5 min.	_
5	Montée	de 100°C à 270°C à 3°C.min ⁻¹	Enregistrement de T _f du PP
6	Descente	de 270°C à T _{amb}	_

Tableau 23 : Programme de température contrôlée pour AED

II.3.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer au cours du temps t la masse m d'un échantillon soumis à un programme de variation de température défini. Une nacelle contenant l'échantillon est placée dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz vecteur de composition et de débit total contrôlés. Les thermogrammes se présentent sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = f(T)$$
 Eq. 5

où : m est la masse en mg de l'échantillon au temps t, m_0 est la masse initiale en mg de l'échantillon, $\Delta m = m_0 - m$ représente la perte de masse en mg au temps t,

T est la température en °C au temps t.

L'examen de ces thermogrammes fournit des informations précieuses sur la stabilité thermique des matériaux. Trois températures caractéristiques peuvent être repérées : la température pour laquelle on enregistre une perte de masse de 1% du matériau et qui est considérée comme la température de début de dégradation et notée $T_{.1\%}$ ou T_{onset} (T_o) ; la température finale de dégradation notée T_f (à ne pas confondre avec la température de fusion déterminée par AED) ; et la température pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale et notée T_{max} . Cette température caractéristique est déterminée à partir du tracé de la dérivée première par rapport au temps de la courbe de masse résiduelle (courbe DTG). La partie finale des courbes permet de déterminer si la dégradation thermique du matériau est totale ou si elle conduit à la formation d'un résidu solide.

Nos analyses sont effectuées sous flux d'air synthétique entre 25 et 800 °C à une vitesse de chauffe de 10° C.min⁻¹ en utilisant un ensemble d'analyse thermogravimétrique *Setaram* constitué :

- d'un module TG 92 avec microbalance B 92 ;
- d'un four toutes atmosphères 1000°C,
- d'un dispositif de balayage de gaz porteur,
- des circuits gaz et vide de protection du résistor.

Les quantités de matière placées dans la nacelle en silice varient entre 10 et 20 mg.

II.3.1.3. Analyse dynamique mécanique (ADM)

En ADM, une sollicitation dynamique est appliquée à un échantillon pour caractériser les **phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire)**, ou **sans manifestation thermique (relaxations secondaires)**. Selon la gamme de températures considérée, dont dépend la viscosité du polymère, et les dimensions de l'échantillon, différents modes de sollicitations sont utilisés : flexion trois points, traction - compression (contrainte uniaxiale), torsion, cisaillement entre plateaux parallèles... L'enregistrement des composantes élastique et inélastique de la déformation, respectivement en phase et en quadrature par rapport à la contrainte, en fonction de la température (fréquence fixe) ou de la fréquence (température fixe), donne accès aux modules de conservation, en cisaillement (G'), et en traction (E'), aux modules de pertes correspondants (G'', E''), ainsi qu'à δ l'angle de pertes mécaniques défini par :

Dans les essais dynamiques périodiques, on impose à l'échantillon une déformation sinusoïdale $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$, de pulsation $\omega = 2\pi f$ (avec *f* fréquence) et l'on mesure en même temps les contraintes correspondantes.

Les thermoplastiques ont un **comportement intermédiaire à ceux des solides hookiens et des fluides newtoniens**. On appelle **solide hookien** un matériau obéissant à la loi de Hooke qui exprime pour des déformations infiniment petites une linéarité des relations entre la déformation (σ) et la contrainte (ϵ). Un matériau obéissant à cette loi est dit **élastique linéaire**. Pour un solide hookien, la contrainte est en phase avec la déformation, soit :

$$\sigma = E\epsilon \qquad \qquad Eq. 7$$

d'où :

$$\sigma = E\varepsilon_0 \sin(\omega t) \qquad \qquad Eq. 8$$

Un **fluide** est dit **newtonien** s'il obéit à la loi de Newton. Elle exprime une relation linéaire entre la contrainte et la vitesse de cisaillement. Pour un fluide newtonien, la contrainte est en opposition de phase avec la déformation :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$
 Eq. 9

d'où :

$$\sigma = \eta \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t)$$
 Eq. 10

Dans le cas des thermoplastiques, on parle de **corps viscoélastiques** pour lesquels la contrainte est donnée par :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$
 Eq. 11

où δ est l'angle de déphasage, également appelé **angle de perte**

En développant l'expression précédente, on obtient :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta$$
 Eq. 12

La contrainte comprend deux termes : le premier est en phase, le second en opposition de phase avec la déformation :

$$\mathbf{5} = \varepsilon_0 \mathbf{E}' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 \mathbf{E}'' \cos(\omega t) \qquad \mathbf{Eq. 13}$$

avec $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ et $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$, ce qui suggère une représentation dans le plan complexe.



Figure 21 : Représentation du module complexe et de l'angle de perte δ

En écrivant $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega\omega)$ et $\sigma^* = \sigma \exp[i(\omega t + \delta)]$, on obtient alors l'expression du module complexe en traction :

$$\mathbf{E}^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(\mathrm{i}\delta) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos\delta + \mathrm{i}\sin\delta) \qquad \qquad \mathbf{Eq. 14}$$

Soit :

$$E^* = E' + iE''$$
 Eq. 15

Soit le module de E* :

$$|E^*| = \sqrt{(E'^2 + E''^2)}$$
 Eq. 16

où E' est la partie réelle du module complexe. Il est en phase avec les parties réelles de σ^* et de ε^* et est souvent appelé **module de conservation** en traction car il correspond à l'énergie conservée et récupérée pendant le cycle de chargement ; et où E' est la partie imaginaire du module complexe. Il est en opposition de phase avec les parties réelles de σ^* et de ε^* . Il est associé au caractère visqueux et à l'énergie dissipée. On l'appelle **module de perte** ou de dissipation en traction.

Le rapport des deux modules est égal à la tangente de l'angle de perte, proportionnelle au rapport de l'énergie dissipée par cycle à l'énergie totale stockée pendant le cycle, qui traduit l'écart par rapport au solide élastique idéal.

Nos expériences sont réalisées à l'aide d'un viscoanalyseur *VA 4000 (Metravib)* en mode traction compression dans la gamme de température allant de -40 à 140°C à une fréquence de 1Hz. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Conditions expérimentales pour ADM

Págulation températura	Plage -40 – 20°C	Plage 20 – 140°C	
	Azote liquide	Air	
Précontrainte statique	60 μm		
Fréquence	1Hz		
Type de sollicitation	Traction compression		
Contrainte dynamique	5.10 ⁻⁴ x longueur échantillon		

II.3.2. Morphologie et structure moléculaire

II.3.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le MEB, l'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accélérés par une tension relativement faible (V < 30 kV) focalisé sur la surface de l'échantillon (cf. Figure 22). On se sert habituellement du signal associé soit aux électrons rétrodiffusés (contraste topographique et/ou chimique), soit aux électrons secondaires émis à la surface (contraste topographique). La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm³). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200 - 400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées « dos » au détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre.

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (*Z* faible) apparaissant en plus sombre. En revanche, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc « plate ». Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.



Figure 22 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie)

La préparation des échantillons en MEB est relativement simple. Les barreaux de thermoplastique sont cryofracturés à - 196°C. La surface à observer est rendue conductrice par dépôt d'une fine couche de paladium.

II.3.2.2. Microscopie optique

Le microscope optique est un instrument d'une grande adaptabilité, utilisable à la fois en lumière transmise dans le domaine de la biologie et en lumière réfléchie dans celui de la recherche métallurgique par exemple. La lumière, provenant de la lampe, qui correspond à la lumière réfléchie, traverse l'échantillon avant d'être transmise aux oculaires. La polarisation du faisceau lumineux est

réalisée en intercalant un prisme nicol polariseur sur le faisceau incident et un nicol analyseur sur le faisceau réfléchi. De plus en plus, les nicols sont remplacés par des filtres polarisants de moindre efficacité, mais beaucoup moins chers.

II.3.2.3. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction X aux grands angles se traduit par un halo continu dans le cas des polymères amorphes et par un ensemble de pics discrets dans le cas des polymères cristallins. Le diffractogramme d'un polymère semi cristallin comporte les deux composantes, le rapport de leurs aires étant étroitement lié au rapport des fractions massiques des deux phases. La difficulté de cette méthode pour la détermination du taux de cristallinité φ_i réside dans l'évaluation des aires correspondant respectivement à la diffraction et à la diffusion [xii].

Dans notre étude, l'analyse des diffractogrammes nous permet de déterminer la nature des phases cristallisées du PP et leur évolution en présence de PC et/ou des AC dans les mélanges binaires PP/PC ou ternaires PP/PC/AC. Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre automatique *D5000 (Siemens)* en utilisant les radiations Cu K $\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 0,15406$ nm) et un filtre en nickel dans la gamme 8° < 2 θ < 30°. Les échantillons se présentent sous la forme de plaques de dimension 50 x 50 x 1,6 mm³ préparées par thermoformage (cf. paragraphe II.2. page 46).

III. Résultats

III.1. Stabilité thermique par ATG

III.1.1. Matériaux de référence

III.1.1.1 Dégradation thermooxydante du PP vierge et du PC modifiant

La Figure 23 présente les tracés des masses résiduelles (courbes ATG) et de leurs dérivées premières par rapport au temps (courbes DTG) du PP et du PC de bisphénol A qui constituent les matériaux de référence utilisés pour former les alliages PP/PC et PP/PC/AC.



Le Tableau 25 rassemble les données caractéristiques de dégradation du PP vierge obtenues à partir des tracés ATG et DTG. La dégradation thermo oxydante du PP vierge est un processus en deux étapes. L'étape principale débute vers 240°C et se termine vers 380°C. La cinétique de dégradation du

PP au cours de cette étape est très rapide. La vitesse de dégradation est maximale à 350°C (T_{max}). A 380°C, le résidu charbonné dont la masse représente 3% de la masse initiale du PP, se dégrade par oxydation jusque 550°C. La cinétique de dégradation de cette seconde étape est très lente.

Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	Δm^n (%)
1	240 (T _{-1%})	380	350	-97
2	380	550	_	-3
		Masse r	ésiduelle à 800°C (%)	0

Tableau 25 : Données caractéristiques de dégradation du PP vierge

Le Tableau 26 rassemble les données caractéristiques de dégradation du PC. La dégradation thermo oxydante du PC se déroule en deux étapes. La première étape a lieu entre 420 et 520 °C. La vitesse de dégradation de cette première étape est maximale à 505°C. Le résidu de cette première étape de dégradation représente 44% de la masse initiale du matériau. Il se décompose totalement dans une seconde étape entre 520 et 650°C. La vitesse de dégradation est maximale à 615°C.

Tableau 26 : Données caractéristiques de dégradation du PC

Etape n	T_{o}^{n} (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	Δm^n (%)
1	420 (T _{-1%})	520	505	-56
2	520	650	615	-44
		Masse re	ésiduelle à 800°C (%)	0

La compréhension des mécanismes de dégradation thermooxydante du PP et de ceux du PC ne constitue pas un objectif de notre étude. En ce qui concerne la dégradation du PP, celle-ci est présentée succintement dans le paragraphe I.2.1. page 26. Concernant le PC, la littérature traitant de ce sujet est considérable. En particulier, Lee [xliii] propose un mécanisme en trois étapes :

• La première étape entre 300 et 320°C consiste en l'oxydation du PC par attaque des groupements isopropyles mettant en jeu des mécanismes radicalaires (cf. Figure 24 (a)).

• Au cours de la seconde étape, entre 340 et 380°C, se déroulent les réactions de dépolymérisation qui consistent en l'hydrolyse et l'alcoolyse des groupements carbonyles produisant des chaînes plus courtes (cf. Figure 24 (b)).

• A partir de 480°C, des mécanismes de scission de chaîne complexes se mettent en place incluant des réactions de décarboxylation, d'hydrolyse, de déshydrogénation et de rupture des fonctions éthers.



[xliii]

Davis et Golden [xliv,xlv,xlvi] ont étudié la dégradation du PC par spectrométrie de masse (MS) et chromatographie phase gaz (GPC).

Les principaux produits volatils issus de la dégradation du PC sont le bisphénol A et le CO_2 . Des quantités plus faibles de monoxyde de carbone CO, de méthane CH_4 , de phénols et de diphénylcarbonate sont détectées. Le bisphénol A se dégrade ensuite pour former des espèces phénoliques comportant un seul phényle (éthylphénol, isopropylphénol, crésol...). Les mécanismes de dégradation du PC qu'ils proposent sont présentés sur la Figure 25.



Figure 25 : Mécanismes de dégradation du PC selon Davis et Golden [xliv-xlvi]

III.1.1.2. Dégradation thermooxydante du mélange binaire PP/PC

La Figure 26 présente les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) du mélange PP/PC. Pour comparaison sont reportées les courbes du PP vierge.

La dégradation thermooxydante du PP/PC se déroule en deux étapes.

L'étape principale a lieu entre 250 et 380°C. Dans cette gamme de température, la vitesse de dégradation est maximale à 320°C. A 380°C, la masse résiduelle représente 25% de la masse initiale du matériau.

Le résidu se dégrade totalement dans une seconde étape entre 380 et 580°C. Cette étape de dégradation est beaucoup plus lente. La vitesse de dégradation est maximale à 530°C.



Figure 26 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des matériaux PP et PP/PC

Le Tableau 27 rassemble les données caractéristiques de la dégradation du matériau PP/PC.

Tableau 27 : Données caractéristiques de dégradation du mélange PP/PC

Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	Δm ⁿ (%)
1	250 (T _{-1%})	380	320	-30*	-75
2	380	580	530	-85**	-25
			Masse résid	uelle à 800°C (%)	0

* par rapport à T_{max} du PP vierge

** par rapport à T_{max} du PC vierge (2^{nde} étape de dégradation)

Lorsque les mécanismes de dégradation des constituants d'un mélange de polymères se produisent dans des gammes de température relativement semblables, il est très difficile d'attribuer chaque étape de dégradation à la dégradation d'un polymère en particulier. Dans le cas de l'alliage PP/PC, les domaines de température dans lesquelles se mettent en place les processus de dégradation du PP vierge et du PC vierge sont distincts.

Ainsi, il est possible d'attribuer la première étape de dégradation du matériau PP/PC à la dégradation de la matrice PP. La température de début de dégradation du PP au sein de l'alliage PP/PC est identique à celle du PP vierge. Par contre, la dégradation est totale à plus basse température (380°C au lieu de 420°C). La T_{max} du PP dans le mélange PP/PC se décale de -30°C par rapport à la T_{max} du matériau vierge.

La seconde étape de dégradation qui débute à 380°C correspond à la dégradation du PC. En effet, la masse du résidu obtenu à cette température correspond à la teneur en PC additivé au PP. Cependant, il semble que les mécanismes de dégradation du PC au sein du mélange PP/PC diffèrent de ceux du PC vierge. Dans le cas du mélange PP/PC, le PC se dégrade en une seule étape se déroulant dans une gamme de températures plus basses. La T_{max} du PC dans le mélagne PP/PC se décale de -85°C par rapport à la T_{max} du matériau vierge.

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'incorporation du PP-g-MA ou du E(BuAMA) sur la stabilité thermique du PP au sein des mélanges.

III.1.2. Influence des AC

III.1.2.1. Mélanges PP/PC/PP-g-MA

La Figure 27 présente les courbes ATG (a) et DTG (b) des mélanges PP/PC/PP-g-MA. Pour comparaison sont reportées les courbes caractéristiques du matériau PP vierge.



Figure 27 : Courbes ATG (a) et DTG (b) du PP et des mélanges PP/PC/PP-g-MA

Le Tableau 28 rassemble les données caractéristiques récupérées à l'examen de ces courbes ATG et DTG. Comme pour le mélange binaire PP/PC, le processus de dégradation thermooxydante des mélanges ternaires PP/PC/PP-g-MA se déroule en deux étapes.

Au sein des mélanges, la matrice PP se dégrade au cours de la première étape qui débute autour de 250° C et se termine entre 400 et 420°C. Les courbes DTG indiquent un ralentissement de la dégradation de la matrice PP, en particulier au sein du mélange PP/PC/PP-g-MA-1 pour lequel la T_{max} se décale de +20°C. Le mélange PP/PC/PP-g-MA-0,5 se différencie des deux autres mélanges ternaires par l'apparition, vers 310°C, d'un épaulement sur la courbe DTG. Cela témoigne d'une modification des mécanismes de dégradation du PP au sein de ce matériau.

A 400°C, la masse résiduelle des mélanges PP/PC/PP-g-MA-0,2 et PP/PC/PP-g-MA-1 représente environ 20% de la masse initiale du matériau et correspond à 2% près à la teneur en PC des mélanges PP/PC/PP-g-MA. La dégradation du PC a lieu en une seule étape qui débute autour de 400°C et se

termine vers 600°C selon des mécanismes similaires à ceux observés dans le cas du mélange PP/PC. Dans le cas du matériau PP/PC/PP-g-MA-0,5, la masse résiduelle à 420°C représente environ 10% de la masse initiale du matériau. Le PC commence donc à se dégrader à une température inférieure à 420°C.

Pour les trois mélanges ternaires, et en particulier pour la formulation PP/PC/PP-g-MA-0,5, le décalage de la T_{max} du PC à des températures plus basses indique une accélération des processus de dégradation de la phase PC.

Mélange PP/I	PC/PP-g-MA-0,	2					
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	Δm ⁿ (%)		
1	250 (T _{-1%})	400	350	0*	-80		
2	400	600	545	-70**	-20		
			Masse rés	iduelle à 800°C (%)	0		
Mélange PP/PC/PP-g-MA-0,5							
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	Δm^n (%)		
1	250 (T _{-1%})	420	370 (+ ép. 310)	+20*	-90		
2	420	550	510	-105**	-10		
			Masse rés	iduelle à 800°C (%)	0		
Mélange PP/I	PC/PP-g-MA-1						
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	Δm ⁿ (%)		
1	250 (T _{-1%})	400	370	+20*	-80		
2	400	600	545	-70**	-20		
			Masse rés	iduelle à 800°C (%)	0		

Tableau 28 : Données caractéristiques de dégradation des mélanges PP/PC/PP-g-MA

* par rapport à T_{max} du PP vierge

** par rapport à T_{max} du PC vierge (2^{nde} étape de dégradation)

III.1.2.2. Mélanges PP/PC/E(BuAMA)

Les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) du PP vierge et des mélanges PP/PC/E(BuAMA) sont présentées sur la Figure 28.



Figure 28 : Courbes ATG (a) et DTG (b) du PP et des mélanges PP/PC/E(BuAMA)

Le Tableau 29 rassemble les données caractéristiques de la dégradation des mélanges PP/PC/E(BuAMA). Comme pour le mélange binaire PP/PC et les mélanges PP/PC/PP-g-MA, le processus de dégradation thermooxydante des mélanges ternaires PP/PC/E(BuAMA) se déroule en deux étapes.

Au sein des mélanges, la matrice PP se dégrade au cours de la première étape qui débute autour de 250° C et se termine vers 420° C. Pour le mélange PP/PC/E(BuAMA)-9, la T_{max} du PP est constante à 350° C. Néanmoins, la baisse des valeurs de DTG dans cette gamme de température révèle un ralentissement de la cinétique de dégradation de la matrice PP. Pour le matériau PP/PC/E(BuAMA)-20, la T_{max} augmente de 25° C mais un épaulement sur la courbe DTG est observé autour de 320° C. Le gain de stabilité thermique dans cette plage de température est supérieur avec le terpolymère E(BuAMA)-20.

A 420°C, les masses résiduelles des matériaux PP/PC/E(BuAMA)-9 et PP/PC/E(BuAMA)-20 sont inférieures à la teneur en PC modifiant. Cela signifie que la dégradation du PC débute à une température inférieure à 420°C. La baisse de 105°C de la T_{max} du PC enregistrée pour ces deux matériaux est révèlatrice d'une accélération de la cinétique de dégradation de la phase PC.

Mélange PP/	PC/E(BuAMA)	-9			
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	Δm^n (%)
1	250 (T _{-1%})	420	350 (+ ép. 370)	0*	-88
2	420	590	510	-105**	-12
			Masse rés	iduelle à 800°C (%)	0
Mélange PP/	PC E(BuAMA)	-20			
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	Δm^n (%)
1	250 (T _{-1%})	420	375 (+ ép. 320)	+25*	-86
2	420	590	510	-105**	-14

Tableau 29 : Données caractéristiques de dégradation des mélanges PP/PC/E(BuAMA)

* par rapport à T_{max} du PP vierge

** par rapport à T_{max} du PC vierge (2^{nde} étape de dégradation)

III.2. Propriétés thermomécaniques

III.2.1. Matériaux de référence

La Figure 29 présente l'évolution en fonction de la température du module de conservation en traction E' et du facteur de perte tanô du PP, du PC et du mélange binaire PP/PC.

Entre -40 et 140°C, le tracé de tanô du PP vierge fait apparaître deux phénomènes de relaxation. Le **phénomène de relaxation principal** caractérisé par un pic bien défini sur le tracé de tanô concerne la libération des chaînes de la phase amorphe. Elle porte le nom de **transition vitreuse** car les zones amorphes du PP semi cristallin passent d'un état dit vitreux, où les mouvements de chaînes sont très limités et ne concernent que quelques segments, à un état dit caoutchoutique caractérisé par la libération de « grands tronçons » de chaîne.



Figure 29 : Evolution du module E' et du facteur de perte tan δ en fonction de la température (mode traction / compression à 1 Hz)

Précisément, la température de transition vitreuse (T_g) du PP vierge est mesurée à 2°C par la méthode des tangentes parallèles sur le tracé de tan δ entre -20 et 40°C comme indiqué sur Figure 30.



Les données numériques caractéristiques de chaque matériau sont rassemblées dans le Tableau 30.

Motóriou	$T_{g}(^{\circ}C) / E'(GPa)$	E' (GPa)				
Materiau		$T = -40^{\circ}C$	$T = 20^{\circ}C$	$T = 100^{\circ}C$		
PC	_	3,4	3,1	2,7		
PP	2 / 5,1	7,2	3,6	0,9		
PP/PC	0 / 4,2	5,6	3,1	1,0		

Tableau 30 : Propriétés thermomécaniques des matériaux de référence mesurées par ADM

Dans le domaine vitreux, pour T < T_g, les chaînes de PP sont donc peu mobiles, ce qui confère au matériau une rigidité importante caractérisée par un module de conservation E' qui varie peu, passant de 7,2 GPa à -40°C à 5,1 GPa à la T_g. Dans le cas des polymères semi cristallins comme le PP isotactique, la mobilité des chaînes de la phase amorphe dans le domaine caoutchoutique (pour T > T_g)

n'est pas complète car ces dernières sont partiellement incluses dans les cristallites [xlvii]. A 20°C, E' chute à 3,6 GPa. Le **second phénomène de relaxation** est identifié par un épaulement sur la courbe de tan δ autour de 100°C. Ce phénomène de relaxation secondaire, noté **relaxation** β , concerne les chaînes de la phase cristalline. Il s'agit de mouvements de rotation des chaînes dans la phase cristalline et de mécanismes de glissements lamellaires [xlvii]. Il en résulte une forte diminution de la rigidité du matériau (E' chute à 0,9 GPa à 100°C).

Le PC bisphénol A est un polymère totalement amorphe dont la T_g varie entre 150 et 160°C. Entre -40 et 140°C, les chaînes du PC sont dans l'état vitreux, donc rigides comme en témoigne la baisse très légère de E' qui passe de 3,4 à 2,7 GPa (cf. Tableau 30). A partir de 120°C, le facteur de perte tanô augmente, ce qui témoigne du début de l'« activation » des chaînes de PC qui entraîne une baisse de la rigidité du PC. A -40°C, le PC est beaucoup moins rigide que le PP (module E' deux fois plus faible). Cette propriété le rend par conséquent moins fragile que le PP, d'où une température minimale d'utilisation plus basse. Entre 30 et 140°C, le module E' du PC est supérieur à celui du PP. Cela justifie, à priori, l'utilisation du PC en mélange avec le PP afin d'améliorer la rigidité de ce dernier dans cette gamme de température.

Concernant le mélange PP/PC, la transition vitreuse des chaînes amorphes de PP apparaît à une température légèrement plus faible (autour de 0°C - cf. Figure 30 page 68). L'amplitude du pic de tanô est légèrement plus faible. Entre 80 et 120°C, la relaxation β du PP est moins marquée, ce qui se traduit par un gain de rigidité par rapport au PP vierge. Il s'agit d'un phénomène observé par Amash et Zugenmaier [v] dans le cas de PP renforcé par des FV. Selon les auteurs, les FV gênent les mouvements des segments de chaînes des zones cristallines qui deviennent moins mobiles. En conséquence, la distribution des temps de relaxation s'élargit et le phénomène est moins marqué. Appliqué au mélange PP/PC, il est possible que les chaînes de PC, dispersées dans la matrice PP et rigides dans la gamme de température considérée, limitent la mobilité des lamelles cristallines. L'augmentation de tanô à partir de 120°C témoigne du début de l'« activation » des chaînes de PC. Son impact sur la baisse de rigidité du mélange PP/PC se superpose à la mobilité des cristallites du PP qui augmente au fur et à mesure que la température tend vers leur température de fusion (autour de 165°C).

III.2.2. Influence des AC

III.2.2.1. Mélanges PP/PC/PP-g-MA

La Figure 31 présente l'évolution du module E' (a) et du facteur de perte tanô (b) du mélange binaire PP/PC et des trois mélanges ternaires PP/PC/PP-g-MA en fonction de la température. Pour comparaison, sont reportées les courbes du PP vierge qui constitue le matériau référence.



Figure 31 : Evolution du module E' (a) et du facteur de perte tanô (b) en fonction de la température (mode traction / compression à 1 Hz)

Le Tableau 31 rassemble les données caractéristiques obtenues à partir des courbes ADM des matériaux PP/PC/PP-g-MA. Pour comparaison, y sont ajoutées les données déterminées pour le PP et le mélange PP/PC.

Matáriau	T _a (°C) / E' (GPa)	E' (GPa)		
Materiau	Ig (0) / 2 (01 u)	$T = -40^{\circ}C$	$T = 20^{\circ}C$	$T = 100^{\circ}C$
PP	2,0 / 5,0	7,2	3,6	0,9
PP/PC	0,0 / 4,2	5,6	3,1	1,0
PP/PC/PP-g-MA-0,2	0,0 / 4,8	6,7	3,5	1,2
PP/PC/PP-g-MA-0,5	2,0 / 5,4	7,2	4,2	1,3
PP/PC/PP-g-MA-1	2,0 / 5,2	6,9	4,0	1,2

Tableau 31 : Propriétés thermomécaniques mesurées par ADM - Mélanges PP/PC/PP-g-MA

Pour l'alliage PP/PC/PP-g-MA-0,2, la T_g est plus basse de 2°C par rapport à celle du PP vierge. Dans le cas des mélanges PP/PC/PP-g-MA-0,5 et PP/PC/PP-g-MA-1, la T_g est égale à celle du PP vierge. Ces deux mélanges présentent des baisses moins marquées de E' et des valeurs de tanô plus faibles juste après la transition vitreuse. Cette amélioration de la rigidité des mélanges par rapport au PP vierge peut être attribuée à une augmentation du taux de cristallinité du PP en présence de PP-g-MA-0,5 et PP-g-MA-1 ; les cristallites, peu mobiles autour de la T_g , restreignant les mouvements de chaînes dans la phase amorphe. Les analyses par AED et DRX présentées dans le paragraphe III.4 nous permettrons de valider ou non l'hypothèse d'une modification de la cristallinité du PP (taux de cristallinité et/ou la taille des cristallites).

Comme pour le mélange binaire PP/PC, la relaxation β des lamelles cristallines du PP au sein de l'alliage PP/PC/PP-g-MA-0,2 est peu marquée. Au contraire, dans le cas des mélanges PP/PC/PP-g-MA-0,5 et PP/PC/PP-g-MA-1, le tracé de tan δ met en évidence un épaulement autour de 100°C caractéristique de cette relaxation. Il en résulte une baisse de E' qui débute autour de 80°C pour ces deux matériaux.

III.2.2.2. Mélanges PP/PC/E(BuAMA)

La Figure 32 présente l'évolution du module E' (a) et du facteur de perte tanô (b) du PP, du mélange binaire PP/PC et des deux mélanges ternaires PP/PC/E(BuAMA).

En ce qui concerne le matériau PP/PC/E(BuAMA)-9, la transition vitreuse du PP est fortement modifiée par la présence du terpolymère. La T_g appraraît à une température inférieure de 5°C par rapport à celle du PP vierge. Dans le cas du mélange PP/PC/E(BuAMA)-20, la T_g n'est pas modifiée.



Figure 32 : Evolution du module E'(a) et du facteur de perte tan δ (b) en fonction de la température (mode traction / compression à 1 Hz)

Le Tableau 32 rassemble quelques données importantes obtenues à partir des courbes ADM des matériaux PP/PC/E(BuAMA). Pour comparaison, y sont ajoutées les données du PP vierge et du mélange PP/PC.

Motóriou	T _a (°C) / E' (GPa)	E' (Gpa)		
Materiau	-g (-) · = ()	$T = -40^{\circ}C$	$T = 20^{\circ}C$	$T = 100^{\circ}C$
PP	2 / 5,1	7,2	3,6	0,9
PP/PC	0 / 4,2	5,6	3,1	1,0
PP/PC/E(BuAMA)-9	-3 / 4,8	5,7	3,3	0,9
PP/PC/E(BuAMA)-20	2 / 4,2	6,7	3,3	0,8

Tableau 32 : Propriétés thermomécaniques mesurées par ADM - Mélanges PP/PC/E(BuAMA)
La rigidité des deux mélanges ternaires est inférieure à celle du PP entre -40 et 100°C. Un épaulement sur le tracé de tanó apparaît vers 100°C pour le mélange PP/PC/E(BuAMA)-9 et vers 90°C pour le mélange PP/PC/E(BuAMA)-20. La relaxation des lamelles cristallines du PP est « masquée » par la fusion des terpolymères qui se produit entre 90 et 100°C (données fournisseur - cf. Tableau 19 page 47). Plus exactement, les deux phénomènes de relaxation coexistent, ce qui explique la forte augmentation du facteur de perte tanó enregistrée dans cette gamme de température.

III.3. Morphologie des mélanges

III.3.1. Mélange binaire PP/PC

III.3.1.1. Observations au MEB

La morphologie du mélange PP/PC présentée sur la Figure 33 est typique des mélanges de polymères non miscibles. Lors de la mise en œuvre de ces deux polymères en mélange, le PC incorporé à la matrice PP se disperse sous la forme de nodules de diamètre moyen proche de 10 μ m. Ce phénomène de séparation de phase est dû à la forte tension interfaciale entre le PP et le PC. En effet, le PP est un polymère totalement apolaire alors que le PC présente dans sa structure des groupements polaires (carbonyles et hydroxyles en bout de chaînes). La faible adhésion interfaciale entre les nodules de PC et la matrice PP se traduit par la présence de trous observés sur le micrographe du mélange PP/PC.



Figure 33 : Micrographe MEB du mélange PP/PC (20 kV - x1500)

III.3.1.2. Observations au microscope optique sous lumière polarisée

La Figure 34 présente les clichés obtenus par microscopie optique sous lumière polarisée de films du mélange PP/PC. Le PC apparaît sous la forme de nodules sphériques isolés ou regroupés en paquets. Certains ont fusionné et forment des « structures allongées » de taille plus importante.



Figure 34 : Clichés au microscope optique du mélange PP/PC

III.3.2. Influence des AC

III.3.2.1. Mélanges PP/PC/PP-g-MA

Les clichés MEB des mélanges ternaires PP/PC/PP-g-MA présentés sur la Figure 35 montrent une légère diminution de la taille des nodules de PC.



Figure 35 : Micrographes MEB des mélanges PP/PC/PP-g-MA (20 kV - x1500) (*a*) : *PP/PC/PP-g-MA-0,2 ; (b*) : *PP/PC/PP-g-MA-0,5 ; (c) : PP/PC/PP-g-MA-1*

Quantitativement, en se basant sur un seul cliché pour chaque matériau, le diamètre moyen des nodules de PC passe de 10 μ m dans le mélange binaire PP/PC, à environ 5 μ m en présence du PP-g-MA. La réduction de la taille des nodules ne semble pas dépendre de la teneur en groupements MA du PP-g-MA. La présence de trous révèle une mauvaise adhésion des nodules de PC à la matrice PP.

Les clichés obtenus par microscopie optique sous lumière polarisée des mélanges ternaires PP/PC/PPg-MA sont présentés sur la Figure 36. Le PC apparaît sous la forme de nodules sphériques de plus petite taille. Certains sont isolés dans la matrice PP mais la plupart se regroupent en paquets. Nous pouvons noter la présence de quelques « structures allongées » dans le cas du mélange PP/PC/PP-g-MA-0,5. Pour le mélange PP/PC/PP-g-MA-1, la taille moyenne des nodules de PC semble plus importante.



(a) : PP/PC/PP-g-MA-0,2 ; (b) : PP/ PC/PP-g-MA-0,5 ; (c) : PP/PC/PP-g-MA-1

III.3.2.2. Mélanges PP/PC/E(BuAMA)

Les morphologies des mélanges ternaires PP/PC/E(BuAMA) présentées sur la Figure 37 sont particulières. Comme pour les mélanges PP/PC/PP-g-MA, on observe une diminution de la taille des nodules de PC, mais plus limitée. Surtout, on remarque des irrégularités à la surface des nodules. Cela s'apparente à une sorte de couche (ou de peau) inhomogène qui entoure les nodules. Dans le cas du

mélange PP/PC/E(BuAMA)-9, les nodules ont tendance à s'agglomérer. La présence de trous révèle une mauvaise adhésion des nodules de PC à la matrice PP.



Figure 37 : Micrographes MEB des mélanges PP/PC/E(BuAMA) (20 kV - x1500) (a) : PP/PC/E(BuAMA)-9 ; (b) : PP/PC/E(BuAMA)-20

Les clichés obtenus par microscopie optique sous lumière polarisée des mélanges ternaires PP/PC/ E(BuAMA) sont présentés sur la Figure 38. Comme dans le cas du mélange PP/PC, le PC apparaît principalement sous la forme de « structures allongées ». Pour le mélange PP/PC/E(BuAMA)-20, les nodules sphériques sont plus nombreux et les « structures allongées » sont légèrement plus courtes. Sur les clichés obtenus au grossissement x400, nous observons des arrangements de lamelles cristallines du PP en structures sphérolitiques.



Figure 38 : Clichés au microscope optique des mélanges PP/PC/E(BuAMA) (a) : mélange PP/PC/E(BuAMA)-9 ; (b) : mélange PP/PC/E(BuAMA)-20

III.4. Etude de la cristallinité des mélanges PP/PC et PP/PC/AC

III.4.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La Figure 39 présente le diffractogramme RX du PP vierge. Le massif irrégulier sous les pics de diffraction correspond à la diffusion de la phase amorphe du PP qui est un polymère semi cristallin. La série de pics correspond à la diffraction des cristallites du PP. Ces raies de diffraction sont caractéristiques de la forme α .



Figure 39 : Diffractogramme du PP vierge





Ils font apparaître un massif de diffusion plus important que pour le PP vierge. Cela s'explique par la diffusion du PC, polymère totalement amorphe, qui s'additionne à la diffusion de la phase amorphe du PP. On retrouve les raies de diffraction caractéristiques de la forme α . D'autres formes cristallisées (β et/ou γ) ne sont pas observées.

III.4.2. Analyse enthalpique différentielle (AED)

La Figure 41 nous présente les thermogrammes AED de cristallisation (**a**) et de fusion (**b**) du PP vierge et des mélanges PP/PC et PP/PC/AC.



Figure 41 : Thermogrammes AED en refroidissement (a) et en chauffe (b) à 3°C.min⁻¹

Les propriétés thermiques du PP vierge ou en mélange binaire ou ternaire sont rassemblées dans le Tableau 33.

Matériau	$T_{c}(^{\circ}C)$	T_{o} - T_{c} (°C)	$\Delta H_{f}\left(J/g\right)$	φ _i (%)
PP	118,4	5,0	88,1	42,1
PP/PC	118,2	4,9	79,1	50,5
PP/PC/PP-g-MA-0,2	119,4	4,4	74,6	47,6
PP/PC/PP-g-MA-0,5	119,0	4,6	83,3	53,1
PP/PC/PP-g-MA-1	119,0	4,8	74,4	47,5
PP/PC/E(BuAMA)-20	118,0	4,9	69,7	44,5
PP/PC/E(BuAMA)-9	117,4	4,8	67,3	42,9

Tableau 33: Propriétés thermiques déterminées par AED

Au sein du mélange binaire PP/PC, le degré de cristallinité φ_i de la matrice PP augmente, passant de 42,1% pour le PP vierge à 50,5%. Les températures caractéristiques de cristallisation T_o (température de début de cristallisation) et T_c (température de cristallisation) ne varient pas.

Pour les mélanges ternaires PP/PC/PP-g-MA, l'augmentation de ϕ_i s'accompagne d'une modification des paramètres de cristallisation du PP caractérisée, en particulier, par une augmentation de la T_c qui peut atteindre 1°C pour le mélange contenant le PP-g-MA-0,2. La T_o est également modifiée comme en témoigne la baisse du paramètre T_o - T_c.

Pour les mélanges ternaires PP/PC/E(BuAMA), l'augmentation de φ_i est plus faible. A l'inverse de ce que nous observons pour les mélanges PP/PC/PP-g-MA, la T_c est en baisse. Par contre, les valeurs du paramètre T_o - T_c sont peu modifiées.

IV. Discussion et conclusion

La littérature qui traite des systèmes non-miscibles PP/PA6 [xxxi-xxxiv] ou PP/PC [xxxviii,xxxix] met clairement en évidence le lien entre l'amélioration de la compatibilisation des mélanges et l'augmentation de leurs performances en termes de propriétés thermomécaniques et/ou de stabilité thermique. En améliorant la compatibilisation de deux polymères non-miscibles, on disperse beaucoup mieux les nodules du polymère de la phase dispersée au sein de la matrice. Des réactions entre les groupements fonctionnels de l'AC (qui est miscible à la matrice PP) et les fonctions terminales du polymère de la phase dispersée créent des liaisons covalentes spécifiques [xxxi,xxxviii,xli]. Ces liaisons sont créées à l'interphase entre la matrice PP et le polymère de la phase dispersée. Dans le cas idéal d'un mélange binaire où les deux polymères sont totalement miscibles, on observe un seul pic de tanô caractéristique d'une transition vitreuse unique. La T_g pour ce type de mélange apparaît à une température comprise entre les T_g de chacun des deux constituants du mélange. Lorsque le de degré de compatibilisation d'un mélange de deux polymères non miscibles augmente, les T_g des deux polymères se décalent, l'une vers des températures plus élevées, l'autre vers des températures plus basses pour tendre vers une T_g unique.

Les observations au MEB et au microscope optique de la morphologie du mélange PP/PC de composition massique 75/25 montre que celle-ci correspond à la morphologie typique d'un mélange de polymères non-miscibles. Le PC, composant minoritaire du mélange, se présente sous la forme de nodules d'un diamètre moyen de 10 μ m et peu adhérents à la matrice PP (cf. Figure 33 page 73). L'analyse thermogravimétrique de ce mélange montre une diminution de la stabilité thermique de la matrice PP caractérisée par une diminution de 30°C de la T_{max}, température pour laquelle la vitesse de dégradation du PP est maximale (cf. Tableau 27 page 62). La caractérisation par ADM de l'évolution en fonction de la température de ses propriétés mécaniques en mode dynamique (en particulier le module de conservation E') montre que celles-ci sont inférieures à celle du PP vierge entre -40°C et 80°C (cf. Tableau 30 page 68). La non-miscibilité du PP et du PC explique probablement l'apport très limité du PC à l'amélioration de la rigidité du PP alors qu'il est incorporé à une teneur de 25%. A partir de 80°C, la rigidité du mélange est légèrement supérieure à celle du PP. A cette température, les nodules de PC, rigides jusque 150°C (T_g du PC), limitent le phénomène de relaxation β des chaînes de PP cristallisées. La baisse de 2°C de la T_g de la matrice PP est peut être due à la diminution de la masse moléculaire du PP par dégradation thermique lors de la mise en œuvre du mélange.

Dans notre étude, pour améliorer la compatibilisation de mélanges PP/PC, nous avons choisi de leur incorporer deux types de composés contenant des groupements anhydride maléïque (MA) : un copolymère PP greffé MA (PP-g-MA) ou un terpolymère éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléïque (E(BuAMA)).

Les morphologies des différents matériaux PP/PC/PP-g-MA de composition massique 75/22/3 sont toutes identiques, quelle que soit la teneur en groupements MA du copolymère PP-g-MA utilisé. La taille moyenne des nodules de PC est réduite à 5 µm. L'observation de trous sur les clichés MEB témoigne, néanmoins, d'une faible adhésion interfaciale. L'amélioration très légère de la compatibilisation du système PP/PC en présence de PP-g-MA n'est pas vérifiée sur les courbes ADM qui montrent une stabilisation de la Tg du PP. Néanmoins, l'addition du PP-g-MA aux mélanges PP/PC améliore sensiblement leurs propriétés thermomécaniques (cf. Tableau 31 page 71). En particulier, la chute du module E' liée à la relaxation du PP est fortement limitée. On sait que pour un polymère semi-cristallin, l'évolution du module E' dépend de son degré de cristallinité ϕ_i . Précisément, la relaxation α d'un polymère à taux de cristallinité élevé est moins marquée que celle d'un polymère à taux de cristallinité plus faible [xlvii]. Les AED montrent une augmentation importante du ϕ_i du PP au sein des mélanges PP/PC/PP-g-MA par rapport au ϕ_i du PP pur. Surtout, les valeurs des températures caractéristiques T_o et T_c augmentent, ce qui signifie que le PP-g-MA initie le phénomène de cristallisation à des températures plus élevées. Le PP-g-MA agit donc comme agent nucléant du PP au sein du mélange. Il s'agit d'un phénomène observé avec du PP-g-GMA incoroporé au système PP/PC [xxxviii]. La stabilité thermique de ces mélanges ternaires est supérieure à celle du mélange binaire PP/PC. Par rapport au PP vierge, les effets stabilisants sont moins marqués. Au mieux, la T_{max} du PP augmente de 20°C (cf. Tableau 28 page 65).

A l'instar des mélanges PP/PC/PP-g-MA, les observations morphologiques des mélanges PP/PC/E(BuAMA) mettent en évidence une très légère amélioration de la compatibilisation du système PP/PC caractérisée par une très faible réduction de la taille moyenne des nodules de PC. Ceux-ci sont recouverts d'une sorte de pellicule qui n'est pas observée ni dans le cas du mélange PP/PC, ni dans le cas des mélanges PP/PC/PP-g-MA. Certains se regroupent en structures que nous appelons « structures allongées » et laissent un volume libre plus important pour la croissance et l'organisation des cristallites de PP en structures sphérolitiques observées sur les clichés de microscopie optique (cf. Figure 38 page 77). Avec le PP-g-MA, les nodules de PC sont plus petits et mieux dispersés dans la matrice et gênent le développement de ce type de structure cristalline.qui Comme pour les mélanges PP/PC/PP-g-MA, l'adhésion des nodules de PC à la matrice PP reste très faible. Les propriétés thermomécaniques de ces mélanges sont inférieures à celles du PP sur l'ensemble de la gamme de température sondée, c'est-à-dire entre -40 et 140°C (cf. Tableau 32 page 72). Les T_f des deux grades E(BuAMA) sont comprises entre 90 et 100°C. Dans cette gamme de température, la chute de E' des mélanges ternaires est liée à la relaxation provoquée par la fusion du terpolymère incorporé au mélange PP/PC. L'utilisation de ces matériaux dans le but d'améliorer les propriétés thermomécaniques du PP à est donc inadéquate. La stabilité thermique de ces mélanges ternaires est supérieure à celle du mélange binaire PP/PC. Mais par rapport au PP vierge, les effets stabilisants sont peu marqués. Au mieux, la T_{max} du PP augmente de 25°C dans le cas du mélange PP/PC/E(BuAMA)-20 (cf. Tableau 29 page 67).

Nous rappelons que l'objectif premier de ce projet mené en collaboration avec *Schneider Electric* est d'améliorer les propriétés thermomécaniques et la stabilité thermique du PP afin de pouvoir l'utiliser pour la fabrication de boîtiers électriques (cf. Figure 2 page 19). Initialement, une étude bibliographique nous a permis d'identifier quatre stratégies de recherche (cf. Tableau 4 page 27). Au laboratoire, nous avons exploré la voie des alliages PP/PC. En parallèle, P. Bardollet et son équipe (*Schneider Electric*) ont étudié la voie plus classique des matériaux composites PP/renfort minéral. Il s'agit de la solution retenue car, d'une part, elle apporte les gains de performance les plus importants, et d'autre part, elle constitue la méthode la moins coûteuse. Le second objectif du projet vise à améliorer les propriétés FR de ces matériaux PP composites sans nuire aux propriétés de cœur (rigidité, stabilité thermique). Initialement nous avons abordé cette problématique selon une approche très classique qui consiste à incorporer, en voie fondue, des additifs FR aux matériaux PP. C'est l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 2

Ignifugation des matériaux PP renforcés Traitements en masse

L'objectif de cette étude concerne la formulation de matériaux composites à matrice PP présentant des propriétés FR accrues et conservant de bonnes propriétés thermomécaniques. Les compositions des formulations PP renforcé (choix des renforts minéraux et taux d'incorporation à la matrice PP) sont issues des travaux de recherche menés en interne par l'équipe de M. Bardollet (Schneider Electric). Leur mise en œuvre est réalisée par extrusion en incorporant les charges minérales (talc, mica et/ou carbonate de calcium) au polymère fondu. La mise en œuvre des matériaux ignifugés est réalisée par malaxage. Deux types d'additifs FR sont testés : un additif phosphoré entrant dans la composition de systèmes intumescents et une série d'additifs bromés autorisés à ce jour dans l'équipement électrique. Le paragraphe II de ce document en constitue la partie expérimentale. Nous y présenterons de manière détaillée la nature et les principales propriétés des matériaux entrant dans la composition des diverses formulations étudiées ; ainsi que les techniques de mise en œuvre et de caractérisation associées. Les propriétés FR sont définies par un cahier des charges précis : obtention du classement V-0 au test UL-94 et validation du test au fil incandescent à la température de 960°C. Ces deux essais de combustion verticale seront décrits dans ce paragraphe. La caractérisation des propriétés des matériaux composites de référence fera l'objet du paragraphe III. Nous étudierons l'influence de la nature des charges minérales incorporées à la matrice PP sur l'évolution de ses propriétés thermomécaniques et de sa stabilité thermique. Le paragraphe IV concerne l'étude des systèmes intumescents, c'est-à-dire constitués du matériau PP composite et de l'additif phosphoré. L'étude des matériaux composites additivés en dérivés bromés (systèmes halogénés) fera l'objet du dernier paragraphe. Pour chaque système intumescent ou halogéné, nous essaierons de mettre en évidence des interactions entre l'additif FR et le ou les renforts minéraux incorporés au PP en étudiant l'évolution de la stabilité thermique des formulations. Nous en évaluerons l'influence sur les propriétés FR des matériaux

I. Introduction

I.1. Historique

Même si le premier brevet déposé par Obadiah Wyld en Angleterre concernant l'utilisation de retardateurs de flamme pour papiers et textiles ne date « que » de 1735, des démarches empiriques pour synthétiser des matériaux présentant un caractère retardateur de flamme (FR : *« Flame Retardant »*) sont particulièrement anciennes [xlix]. Par exemple, en 360 avant J.-C., un traité portant sur les fortifications recommande l'enduction des charpentes par du vinaigre. En 1638, Nicolas Sabbatini suggère l'utilisation d'argile et de gypse comme agents retardateurs de flamme pour les toiles peintes utilisées comme décors de théâtre. Au début du XIX^{ième} siècle, Gay-Lussac emploie l'acide orthophosphorique comme ignifugeant dans la cellulose. Le processus de naissance et de développement du feu n'est, quant à lui, connu que depuis le XIX^{ème} siècle.

I.2. Combustion des matériaux polymères

La combustion des polymères s'explique de manière simplifiée par le **triangle du feu** [xlix] schématisé en Figure 42.



Figure 42 : Triangle du feu

La combustion découle de la **dégradation thermique des polymères** qui libère **des produits de décomposition très inflammables**. En présence **d'oxygène**, la **combustion** de ces composés organiques de faible masse moléculaire, et par conséquent très volatils, libère de **grande quantité de chaleur** dont une partie est **rétrocédée** par des **processus radiatifs, conductifs ou convectifs** au polymère [1]. Ce phénomène est auto entretenu jusqu'à consommation totale du combustible (le polymère).

Dans le processus de combustion d'un matériau, on distingue deux phases [li,lii] :

• la **phase gaz** où a lieu la formation des produits oxydés : oxydes de carbone, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques mais aussi la formation de suies, de gouttelettes d'« huiles »,

• la **phase condensée** où ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, de fusion, de réticulation, de carbonisation, d'encapsulation de gaz, d'hydrolyse, de diffusion d'oxygène, mais aussi les phénomènes de déplacement du matériau fondu, d'accumulation de matériau superficiel.

I.3. Stratégies d'ignifugation des matériaux polymères

Le but des systèmes retard au feu est de réduire la quantité de chaleur fournie au polymère en dessous du niveau critique qui assure la stabilité de la flamme en inhibant une ou plusieurs étapes du processus de combustion représentées sur la Figure 43 par les points **A**, **B** et **C**.



Figure 43 : Différentes étapes de la combustion des polymères

Cela implique la modification ou la suppression du processus de dégradation thermique A, l'extinction de la flamme B ou la réduction du transfert de chaleur entre la flamme et le polymère C.

Concrètement, plusieurs démarches peuvent être suivies par l'homme de l'art pour le choix d'un matériau polymère présentant des propriétés retard au feu :

• **utilisation de polymères**, tels que certaines résines thermodurcissables (résine phénol / formaldéhyde) ou certains thermoplastiques (polyphénylène sulfone, polyaramides, poly(bis-maléimides)) qui sont intrinsèquement résistants à la chaleur et/ou FR. Ces systèmes sont néanmoins particulièrement coûteux,

• greffages de groupements FR sur la chaîne macromoléculaire ou fonctionnalisation des monomères (éventuellement copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés). Il s'agit de techniques difficiles à mettre en œuvre et relativement coûteuses en comparaison avec les techniques présentées ci-après.

• ajout d'additifs FR lors de la synthèse ou lors de la mise en forme du polymère. C'est la voie la plus utilisée dans l'industrie. Les additifs FR constituent en effet la seconde famille d'additifs pour les matières plastiques [liii] derrière les plastifiants : 850 000 tonnes (12 % de la consommation) pour une valeur de 2 milliards US \$.

• **emploi d'un revêtement ignifugeant** (*« coating »*) qui permet la concentration des propriétés retard au feu à la surface du polymère. Cette approche évite la modification des propriétés en masse du polymère.

I.4. Les principaux additifs FR utilisés

I.4.1. Les additifs halogénés

Parmi les différents additifs FR disponibles sur le marché, les **additifs halogénés**, et notamment bromés, constituent la seconde grande classe d'additifs FR (aux USA : 24 % du volume ; en Europe : 20 % du volume) [liii]. Les agents retardateurs de flamme bromés, dont la consommation annuelle mondiale est estimée à 205 000 tonnes, sont utilisés en particulier dans le domaine d'application électrique et électronique (56% de leur marché) [liv]. Leur mode d'action en phase gaz suit un mécanisme radicalaire [lv]. Leur décomposition dégage des **halogénures d'hydrogène** qui stoppent les réactions en chaîne du processus de combustion en remplaçant **les radicaux très énergétiques H[•] et OH[•]** par des **radicaux halogénés X[•] moins réactifs** selon les réactions (Eq. 1,2 et 3) où RX et PH représentent respectivement l'additif FR et le polymère :

$$R - X + H - P \rightarrow H - X + R - P$$
 Eq. 17

$$H - X + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + X^{\bullet}$$
 Eq. 18

$$H - X + OH \rightarrow H_2O + X$$
 Eq. 19

En piégeant les radicaux très énergétiques H[•] et OH[•] de la flamme, la balance thermique est modifiée, ce qui réduit fortement l'avancée de la combustion. Pour être efficace, l'additif FR doit libérer les halogénures à la flamme dans la gamme de température pour laquelle le polymère se décompose en produits combustibles volatils. Des études menées sur l'efficacité des additifs halogénés ont montré que celle-ci décroît selon :

H-I > H-Br > H-Cl > H-F [lvi,lvii]

Les composés bromés et chlorés sont les plus utilisés en raison de l'instabilité thermique des iodures aux températures de mise en œuvre des principaux thermoplastiques et de l'efficacité trop faible des fluorures. Typiquement, les composés bromés et chlorés sont incorporés, respectivement, à des teneurs de 20 % et 40 % [lviii].

L'ajout **d'agents de synergie** tels que des oxydes métalliques, des sels métalliques ou des composés à base de phosphore, d'azote ou de zinc permet de réduire de façon significative la teneur en additif FR [lix]. Ces mélanges libèrent des halogénures métalliques en se dégradant. Il s'agit d'inhibiteurs de flamme plus efficaces que les halogénures d'hydrogène.

I.4.2. Les charges inorganiques hydratées

Les **charges inorganiques hydratées**, notamment l'hydroxyde d'aluminium (ATH) et l'hydroxyde de magnésium (MDH), constituent également une classe importante d'additifs FR (aux USA : 55 % du volume ; en Europe : 47 % du volume) [liii]. Outre les bonnes performances feu qu'elles permettent d'obtenir, ces charges sont peu onéreuses. Lors de leur dégradation thermique, elles subissent une déshydratation endothermique. Par conséquent, incorporées dans un polymère placé dans des conditions de dégradation thermique, elles permettent un retard à l'inflammation. De plus, après ignition, en surface du matériau, la céramique protectrice formée à l'issue de leur dégradation joue un rôle de bouclier thermique [lx]. Bien que l'emploi d'ATH soit très répandu dans les élastomères, les résines thermodurcissables et les thermoplastiques, celui-ci est limité pour les polymères dont la température de mise en œuvre excède 200°C [lxi]. Au contraire, le MDH est stable jusque 300°C et peut être incorporé à des polymères tels que le PP ou les PA. Son utilisation dans les polyesters est déconseillée à cause de la tendance à catalyser la décomposition thermique de ces polymères pendant la mise en œuvre [lxii].

I.4.3. Les additifs intumescents

Les **additifs intumescents**, quant à eux, agissent principalement en phase condensée (solide). Sous l'action d'un flux de chaleur externe, ils forment un résidu expansé appelé **char** (ou **bouclier**) isolant thermiquement qui limite à la fois le transfert de chaleur de la source de chaleur vers le matériau, et le

transfert de matière. Cela entraîne une diminution de la dégradation du polymère sous-jacent et par conséquent une réduction des gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme. Il s'agit donc d'un processus physique, même si le développement du char est provoqué par des réactions chimiques se produisant en phase condensée.

Les **formulations intumescentes** sont constituées, en général, de **trois additifs actifs**. La source du char (agent charbonisant) est un matériau organique riche en carbone possédant des groupements fonctionnels (hydroxyles par exemple) mais il peut s'agir du polymère lui-même s'il possède les groupements fonctionnels appropriés. Le promoteur du char est un composé qui, en se dégradant, va libérer des acides minéraux (acide phosphorique par exemple). Les gaz libérés lors de la formation du char lors de la dégradation thermique d'additifs type amine ou amide assurent l'expansion de la structure du char. En résumé, les formulations intumescentes contiennent :

- une source acide
- un agent charbonisant
- un agent d'expansion (gonflant)

Le Tableau 34 fournit quelques exemples des matériaux constitutifs des formulations intumescentes.

Tableau 34: Exemples de composants de formulations intumescentes

Source acide
1. Acides
phosphorique, sulfurique, borique
2. Sels d'ammonium
phosphates, polyphosphates, sulfates, halogénures
3. phosphates d'amide ou d'amide
phosphate de mélamine, produits de réaction de l'urée avec des acides phosphoriques
Composés polyhydriques (agents charbonisant)
Sorbitol, dextrine, pentaerythritol (PER)
Amines ou amides (agent d'expansion)
Urée, mélamine

Le processus de développement de l'intumescence dans un système classique APP (polyphosphate d'ammonium)/PER (pentaerythritol)/Mélamine peut être décrit de la manière suivante : dans une 1^{ere} étape (T < 280°C), les espèces acides réagissent avec l'agent charbonisant pour former un mélange d'esters. Puis débute le processus de charbonisation mettant en jeu des réactions de Friedel – Crafts et des processus radicalaires. Dans une 2^{nde} étape (entre 280 et 350°C), l'agent gonflant se décompose en produits gazeux provoquant l'expansion de la structure charbonée. Au-delà de 350°C, la structure se solidifie et se fige puis se dégrade et perd sa structure mousseuse à plus haute température (autour de 430°C). Le matériau formé au cours de la 2^{nde} étape contient des espèces radicalaires libres qui vont réagir avec les espèces gazeuses radicalaires produites durant la dégradation du polymère limitant de fait l'alimentation de la flamme en fuel.

I.5. Limites à l'utilisation des additifs FR

Le choix d'une formulation présentant des propriétés retard au feu s'accompagne également de préoccupations concernant le danger que constituent les fumées, la fumée étant définie par l'ASTM (E 176) comme l'ensemble des « *particules solides et liquides et les gaz en suspension émis lorsqu'un matériau subit une pyrolyse ou une combustion* ». Dans le cas d'un incendie, la déplétion en oxygène et donc la diminution de son apport à l'organisme, peut également entraîner un décès par hypoxie. Différents types de produits mettent en danger les vies humaines (avec d'éventuelles synergies) :

• les **suies** (substances polyaromatiques ou autres, en suspension) dont l'opacité réduit le travail des combattants du feu,

• les **produits toxiques** pouvant éventuellement entraîner la mort. Les gaz produits lors d'une combustion sont classés en deux catégories : les asphyxiants tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone ou l'acide cyanhydrique et les irritants (tels que l'ammoniac, les halogénures d'hydrogène et les oxydes d'azote NO_x).

L'incorporation de dérivés halogénés présente l'inconvénient d'entraîner, durant la combustion, le dégagement de fumées opaques et corrosives [lix,lxiii,lxiv] et de composés toxiques (dibenzodioxines et dibenzofuranes) [lix,lxv,lxvi].

La durée de vie des matériaux qui contiennent des dérivés halogénés pose problème. En effet, des quantités particulièrement importantes d'agents FR halogénés ont été détectées dans le sang d'utilisateurs quotidiens d'ordinateurs et des personnels d'usines de recyclage de composants électroniques [lxvii]. En conséquence, en 1998, l'Organisation Mondiale de la Santé a proposé le bannissement de certains FR bromés. La *directive 2002/95/EC* adopté le 27 janvier 2003 par le parlement européen contient une liste de substances à proscrire de l'équipement E&E à partir du 1^{er} juillet 2006 [lxviii]. Elle inclue le biphényl polybromé (PBB) dont les industriels ont stoppé la production en 2000, ainsi que les éthers de diphényl octabromé (Octa-BDE) et pentabromé (Penta-BDE). L'exclusion du Deca-BDE ou DBE des composants électriques et électroniques est en cours de discussion [lxix]. De plus, la *directive 2002/96/EC* sur les déchets des équipements électriques et électroniques (E&E) soient à la charge de leurs producteurs.

II. Partie expérimentale

II.1. Matériaux et composition des formulations

II.1.1. Matériaux utilisés

II.1.1.1. Matériaux polymères

Le polypropylène (*PPH 7060*) est fourni par *Total Petrochemicals* (*Arkema*). Ses caractéristiques sont présentées dans le paragraphe II.1.1 du chapitre 1. Le polypropylène greffé anhydride maléïque (*Orevac CA100*) est fourni par *Total Petrochemicals* (*Arkema*). Les données fournisseur sont rassemblées dans le Tableau 20.

Symbole normalisé	PP-g-MA
Formule	CH ₃ CH ₃ CH ₃ MA
Grade	OREVAC CA100
Code matériau	PP-g-MA
MFI (230°C/2,16 kg) (ASTM D1238)	12 g/10 min
Monomères résiduelles (anhydride maléïque)	< 1000 ppm
Zone de fusion (AED)	160 - 165°C

II.1.1.2. Renforts minéraux

Le Tableau 36 présente les charges minérales utilisées pour la préparation des matériaux PP renforcés.

Tableau 36 : Renforts minéraux testés

Matériau	Code échantillon	Grade	Spécificité	Fournisseur
Mica	М	Micarvor MU20	Formule brute : $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ Forme : lamelles Taille moyenne des particules : 13 µm Surface spécifique (BET) : 5 m ² .g ⁻¹ Composition chimique : SiO ₂ : 52,0 % Al ₂ O ₃ : 31,0 % K ₂ O : 8,4 % + traces Fe ₂ O ₃ - TiO ₂ et MgO	DAM

Tableau 36 (suite)

Matériau	Code échantillon	Grade	Spécificité	Fournisseur
Carbonate de calcium	СС	Socal 312	Forme cristalline : calcite Taille de particules : entre 0,05 et 0,09 μ m Surface spécifique (BET) : 19 m ² .g ⁻¹ Teneur en CaCO ₃ : 98,9 %	Solvay
Talc	Т	A3	Formule brute : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ Taille de particules : entre 0,2 et 9 µm Surface spécifique (BET) : 14,5 m ² .g ⁻¹ Composition chimique : SiO_2 : 61,0 % MgO : 32,0 % + traces Al_2O_3 - Fe_2O_3 et CaO	Rio Tinto Minerals

II.1.1.3. Additifs FR

Le Tableau 37 présente les additifs FR commerciaux incorporés aux matériaux PP renforcés.

Tableau 37: Additifs FR testés

Additifs / Spécificités	Grade	Code échantillon	Fournisseur
Additif phosphoré			
Polyphosphate d'ammonium enrobé (APP)	Exolit AP 760	APP	Clariant
Dérivés bromés			
Decabromodiphenylether			
Br Br Br Br Br Br Br Br Br Br - Taille de particules moyenne : 4,7 μ m - Teneur en Br : 83,3 %	Saytex [®] 102E	DBDE	Albemarle Europe SPRL
1,2-bis(pentabromophenyl)ethane			
Br B	Saytex [®] 8010	EBP	Albemarle Europe SPRL
- Teneur en Br : 82,3 %			



Contrairement à d'autres polymères contenant des groupements hydroxyles (Polyamides, Polyuréthannes,...), les polyoléfines ne développent pas lors de leur dégradation de produits permettant la charbonisation lors du développement de l'intumescence. L'additif retard au feu phosphoré utilisé est donc le grade *Exolit AP760* fourni par *Clariant*. C'est un système intumescent « complet » contenant de l'APP dont les produits de dégradation constituent source acide et agent d'expansion, et contenant un agent d'enrobage organique qui constitue la source de carbone permettant la charbonisation. Cet agent d'enrobage a été spécialement développé pour l'utilisation dans des matrices PP, PE, et copolymères d'éthylène/propylène.

II.1.2. Composition des formulations PP renforcées

Les compositions des matériaux composites sont présentées dans le Tableau 38.

Composant Matériau **PP** (%) PP-g-MA (%) CC (%) T (%) M (%) PP/PP-g-MA/M 3 67 30 PP/PP-g-MA/CC 83,5 1,5 15 PP/PP-g-MA/M+CC 3 67 15 15 PP/PP-g-MA/T 67 3 30

Tableau 38 : Composition des matériaux PP renforcés

II.1.3. Composition des formulations PP ignifugées

II.1.3.1. Formulations intumescentes

Dans le cas des systèmes intumescents, nous incorporons à l'état fondu, 10%, 20% ou 30% d'additif intumescent aux matériaux PP renforcés. Les compositions théoriques des différents mélanges préparés sont détaillées dans le Tableau 39.

Matárian	Composant						
	PP (%)	PP-g-MA (%)	M (%)	CC (%)	T (%)	APP (%)	
PP/PP-g-MA/M/APP-10	60,3	2,7	27	_	_	10	
PP/PP-g-MA/M/APP-20	53,6	2,4	24	_	_	20	
PP/PP-g-MA/M/APP-30	46,9	2,1	21	_	_	30	
PP/PP-g-MA/CC/APP-10	75,1	1,4	_	13,5	_	10	
PP/PP-g-MA/CC/APP-20	66,8	1,2	_	12	_	20	
PP/PP-g-MA/CC/APP-30	58,4	1,1	_	10,5	_	30	
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-10	60,3	2,7	13,5	13,5	_	10	
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-20	53,6	2,4	12	12	_	20	
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-30	46,9	2,1	10,5	10,5	_	30	

Tableau 39 : Composition des matériaux PP renforcés intumescents

Afin d'étudier l'influence des renforts minéraux sur les propriétés feu du PP, deux séries de matériaux PP non-renforcé et ignifugé avec de l'APP incorporé à hauteur de 10%, 20% ou 30 % sont préparés. Les teneurs en PP, PP-g-MA et APP des différents matériaux sont détaillées dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Composition massique des matériaux PP intumescents de référence

Motóriou	Composant					
Materiau	PP (%)	PP-g-MA (%)	APP (%)			
PP/PP-g-MA/APP-10A*	86,1	3,9	10			
PP/PP-g-MA/APP-20A*	76,6	3,4	20			
PP/PP-g-MA/APP-30A*	67	3	30			
PP/PP-g-MA/APP-10 B **	88,4	1,6	10			
PP/PP-g-MA/APP-20 B **	78,6	1,4	20			
PP/PP-g-MA/APP-30 B **	68,8	1,2	30			

*: rapport massique PP/PP-g-MA équivalent au rapport massique PP/PP-g-MA des formulations PP/PP-g-MA/M, PP/PP-g-MA/CC+M et PP/PP-g-MA/T

**: rapport massique PP/PP-g-MA équivalent au rapport massique PP/PP-g-MA des formulations PP/PP-g-MA/CC

Pour la série **A**, les rapports massiques PP/PP-g-MA correspondent à ceux des PP renforcés mica ou par un mélange 50/50 de mica et de CaCO₃. Pour la série **B**, il s'agit des rapports massiques PP/PP-g-MA des PP renforcés CaCO₃.

II.1.3.2. Formulations bromées

Pour les matériaux bromés, les quantités d'additif FR à incorporer aux PP renforcés sont calculées à partir des teneurs en Br de chaque additif FR de manière à obtenir in fine une teneur en Br de 16%. Afin d'optimiser les propriétés FR des matériaux PP, un agent de synergie, en l'occurrence du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 est ajouté à l'additif FR bromé dans un rapport massique FR : Sb_2O_3 égal à 3 : 1. Les compositions des différents matériaux préparés sont présentées dans le Tableau 41.

Matáriau	-	Composant (%)					
Waterlau	PP	PP-g-MA	М	CC	Т	FR	Sb_2O_3
PP/PP-g-MA/M/EBP	49,6	2,2	22,2	_	_	19,4	6,5
PP/PP-g-MA/M/DBDE	49,8	2,2	22,3	_	_	19,2	6,4
PP/PP-g-MA/M/EBTBP	45,7	2,0	20,5	_	_	23,9	7,9
PP/PP-g-MA/CC/EBP	61,8	1,1	_	11,1	_	19,4	6,5
PP/PP-g-MA/CC/DBDE	62,1	1,1	_	11,2	_	19,2	6,4
PP/PP-g-MA/CC/EBTBP	56,9	1,0	_	10,2	_	23,9	7,9
PP/PP-g-MA/CC+M/EBP	49,6	2,2	11,1	11,1	_	19,4	6,5
PP/PP-g-MA/CC+M/DBDE	49,8	2,2	11,2	11,2	_	19,2	6,4
PP/PP-g-MA/CC+M/EBTBP	45,7	2,0	10,2	10,2	_	23,9	7,9
PP/PP-g-MA/T/EBP	49,6	2,2	_	_	22,2	19,4	6,5
PP/PP-g-MA/T/DBDE	49,8	2,2	_	_	22,3	19,2	6,4
PP/PP-g-MA/T/EBTBP	45,7	2,0	_	_	20,5	23,9	7,9

Tableau 41 : Composition des matériaux PP renforcés bromés

II.2. Techniques de mise en œuvre

II.2.1. Matériaux PP renforcés

La mise en œuvre des formulations est réalisée au moyen d'une extrudeuse bivis co-rotative *DSE* 25 (*Brabender*) équipée de deux doseurs volumétriques permettant l'introduction séparée des polymères (matrice PP et compatibilisant PP maléïsé) et du ou des renforts minéraux. La régulation de la température pendant la mise en œuvre des matériaux est assurée par cinq zones de chauffe indépendantes entre l'alimentation principale et la filière annulaire (colliers chauffants, circuits de refroidissement hydrauliques) ; une armoire de commande en contrôle la régulation. Le jonc extrudé est refroidi à l'air libre puis granulé. Les paramètres expérimentaux sont décrits dans le Tableau 42.

	Zone 1 (alimentation)	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5 (filière)
Température (°C)	180	180	185	190	190
Vitesse de rotation des vis (rpm)			100		

Tableau 42 : Conditions opératoires de mise en œuvre des matériaux par extrusion

II.2.2. Matériaux PP ignifugés

Les matériaux PP ignifugés sont préparés par malaxage. Cette technique de mise en œuvre est décrite dans le paragraphe II.2 du chapitre 1. Les matériaux PP renforcés et ignifugés sont préparés à partir des matériaux composites PP/renforts minéraux précédemment décrits. L'incorporation des matrices PP renforcées ou non, puis des additifs FR se déroule selon le mode opératoire décrit dans le Tableau 22.

Tableau 43 : Mode opératoire de mise en œuvre des formulations par malaxage

Temps	Opération
t = 0 min.	Introduction des formulations PP renforcées ou introduction du PP et du PP-g-MA
t = 6 min.	Introduction des additifs FR (APP ou additifs bromés)
t = 15 min.	Extraction du matériau

Il est utilisé pour la mise en œuvre de toutes les formulations PP ignifugées renforcées ou non, ce qui permet de leur garantir le même passé en terme de contraintes thermiques et mécaniques. La température de consigne est fixée à 190°C. La masse totale de matière malaxée est fixée à 200 g.

La mise en forme des matériaux est réalisée par thermoformage. Une description de l'équipement utilisé au laboratoire est disponible dans le chapitre 1 (cf. paragraphe II.2. page 48).

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Evaluation des performances retard au feu

II.3.1.1. Test UL-94 (« Underwriters Laboratories 94 »)

Cet essai de combustion verticale, schématisé sur la Figure 44, permet de caractériser l'inflammabilité, d'évaluer la formation et la chute des gouttes enflammées et, en conséquence, la propension des matériaux testés à propager la flamme à leur environnement. Le test est réalisé dans le respect des conditions de la norme *ISO 1210* (ou *ASTM D3801*) sur une série de cinq éprouvettes de dimensions ($100 \times 13 \times 1,6$) mm³ découpées dans une plaque de dimensions ($100 \times 100 \times 1,6$) mm³ mise en forme par thermoformage. Après découpe des éprouvettes, il est nécessaire de retirer toutes

les poussières et toutes les particules de la surface par un dégraissage à l'acétone. Les bords coupés sont finement poncés pour obtenir une surface lisse.



Figure 44: Schéma du test UL-94

L'éprouvette, positionnée verticalement, est soumise à l'action d'une flamme de méthane (de hauteur 20 ± 1 mm) placée à 10 mm de son extrémité inférieure. La flamme est appliquée pendant une durée de 10 s, deux fois consécutivement. Le comportement des éprouvettes permet l'établissement du classement UL-94 du matériau selon les critères précisés dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Catégories selon la combustion verticale

Cuitànos	Catégorie				
Cinteres	V-0	V-1	V-2		
Durée individuelle de flamme résiduelle $(t_{1,i} et t_{2,i})$	$\leq 10 \text{ s}$	≤ 30 s	$\leq 30 \text{ s}$		
Durée totale de flamme résiduelle t _f	$\leq 50 \text{ s}$	\leq 250 s	\leq 250 s		
Durée individuelle de flamme résiduelle plus durée individuelle d'incandescence résiduelle après la seconde application de la flamme $(t_{2,i} + t_{3,i})$	\leq 30 s	$\leq 60 \text{ s}$	\leq 60 s		
Est-ce que la flamme résiduelle et/ou l'incandescence résiduelle ont progressé jusqu'à la fixation ?	Non	Non	Non		
Est-ce que le coton a été allumé par les particules ou gouttes enflammées ?	Non	Non	Oui		

La durée totale de flamme résiduelle t_f est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$t_{f} = \sum_{i=1}^{5} (t_{1,i} + t_{2,i})$$
 Eq. 20

avec : $t_{1,i}$ est la durée de flamme résiduelle, en secondes, de la i^{ème} éprouvette après la première application de la flamme,

 $t_{2,i}$ est la durée de flamme résiduelle, en secondes, de la i^{ème} éprouvette après la seconde application de la flamme.

II.3.1.2. Essai au fil incandescent (NF EN 60695-2-10)

Cet essai permet de simuler l'effet de contraintes thermiques qui peuvent être produites par des sources de chaleur localisées telles que des éléments incandescents ou des résistances surchargées et sur de courtes durées. La température de l'extrémité du fil incandescent est mesurée par un thermocouple isolé par un matériau minéral dans une gaine métallique avec une jonction isolée. Pour évaluer la possibilité de propagation du feu par des particules enflammées ou incandescentes tombant de l'éprouvette d'essai, une sous-couche de papier mousseline est disposée sous l'éprouvette d'essai. L'essai est effectué sur des éprouvettes de dimensions ($60 \times 60 \times 1,6$) mm³. L'éprouvette est montée ou fixée au dispositif de fixation prévu à cet effet de telle sorte que :

- les pertes de chaleur par le support et le dispositif de fixation soient négligeables,
- la surface plane soit verticale,
- l'extrémité du fil incandescent soit appliquée au centre de la surface plane.

Les températures d'essai sont choisies dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Températures caractéristiques au test du fil incandescent

Température essai (°C)	550	600	650	700	750	800	850	900	960
Tolérance (°C)	± 10	± 10	± 10	± 10	± 10	± 15	± 15	± 15	± 15

Après stabilisation de la température du fil dans la gamme tolérée, nous appliquons l'extrémité du fil incandescent à l'éprouvette d'essai pendant une durée de 30 ± 1 s. A la fin du temps d'application, le fil incandescent et le matériau sont lentement séparés de manière à éviter tout échauffement supplémentaire de l'éprouvette ou tout mouvement d'air qui pourrait affecter les résultats de l'essai.

Pendant l'application du fil incandescent (t_a) et pendant une durée supplémentaire de 30s, nous observons le comportement de l'éprouvette d'essai et de la sous-couche de papier mousseline et nous mesurons :

• la durée (t_i) depuis le début de l'application de l'extrémité du fil incandescent jusqu'à l'instant où l'éprouvette d'essai ou la sous-couche prend feu,

• la durée (t_e) depuis le début de l'application de l'extrémité du fil incandescent jusqu'à l'instant où les flammes s'éteignent, pendant ou après la période d'application,

• la hauteur maximale de n'importe quelle flamme sans toutefois prendre en considération le début de l'inflammation, qui peut produire une flamme haute pendant environ 1s.

L'éprouvette d'essai passe avec succès l'essai au fil incandescent s'il n'y a ni flamme ni incandescence ou si les flammes ou l'incandescence de l'éprouvette d'essai s'éteignent en moins de 30s après le retrait du fil incandescent, c'est-à-dire si :

$$t_e \le t_a + 30s \qquad \qquad \text{Eq. 21}$$

Si l'une de ces deux conditions n'est pas satisfaite, l'essai est réalisé avec une nouvelle éprouvette d'essai à une température inférieure prise dans le Tableau 45. Si les deux conditions sont satisfaites, nous répétons l'essai à une température supérieure.

II.3.2. Evaluation des propriétés thermiques et thermomécaniques

II.3.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les principes de mesure de cette technique sont présentés dans le chapitre 1 (cf. paragraphe II.3.1.2. page 50). Dans notre étude, nous avons tracé les courbes de différence des masses résiduelles pour mettre en évidence des interactions éventuelles entre les différents constituants des matériaux formulés. La courbe de différence de masse résiduelle représente la courbe différence entre le thermogramme expérimental de la formulation considérée et le thermogramme théorique construit à partir des thermogrammes expérimentaux des différents constituants du mélange pondérés par leurs concentrations. Cela implique que la dégradation de chaque composant soit indépendante de celles des autres composants. Elle est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta(M(T)) = M_{exp}(T) - M_{th}(T) \qquad Eq. 22$$

avec $\Delta(M(T))$: différence de masse résiduelle à la température T, $M_{exp}(T)$: masse résiduelle expérimentale du matériau enregistrée à T, $M_{\mu}(T)$: masse résiduelle théorique du matériau calculée à T

Dans le cas des matériaux composites non ignifugés, $M_{th}(T)$ est calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de chaque composant du mélange enregistrées à la température T et pondérées par leurs concentrations. Soit :

avec : M_i(T) : masse résiduelle expérimentale du composant i de la formulation à la température T,

x_i : fraction massique du composant i dans la formulation.

Par exemple, la masse résiduelle théorique du composite PP/PP-g-MA/M s'exprime selon :

$$M_{th}(T) = xM_{PP}(T) + yM_{PP-g-MA}(T) + zM_{M}(T)$$
 Eq. 24

avec : $M_{pp}(T)$: masse résiduelle expérimentale de la matrice PP à la température T,

 $M_{PP-\alpha-MA}(T)$: masse résiduelle expérimentale de l'agent de couplage à la température T,

 $M_{M}(T)$: masse résiduelle expérimentale du mica à la température T,

x, y et z : fraction massique du PP, du PP-g-MA et du mica.

Les valeurs de x, y et z sont rassemblées dans le Tableau 38 page 94.

Dans le cas des matériaux composites ignifugés, $M_{th}(T)$ est calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales du matériau composite non ignifugé et de l'additif FR qui lui a été incorporé. Les masses résiduelles sont pondérées par les teneurs en matériau composite et en additif FR.

$$M_{th}(T) = xM_{PPc}(T) + yM_{APP}(T)$$
Eq. 25

avec : M_{PPc}(T) : masse résiduelle expérimentale du matériau composite à la température T,

M_{APP}(T) : masse résiduelle expérimentale de l'additif FR à la température T,

x et y : fraction massique du matériau composite et de l'additif FR.

Par exemple, pour le matériau PP/PP-g-MA/M/APP-10, x est égal à 0,9 et y est égal à 0,1.

Les analyses sont réalisées entre 20°C et 800°C à une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹, sous flux d'air synthétique. Les échantillons se présentent sous la forme de poudre obtenue par broyage cryogénique des matériaux mis en œuvre par extrusion ou malaxage. Les quantités de matière placées dans la nacelle en silice varient entre 10 et 20 mg.

II.3.2.2. Analyse enthalpique différentielle (AED)

Les principes de mesure de cette technique sont présentés dans le chapitre 1 (cf. paragraphe II.3.1.1. page 48). Les analyses sont réalisées sous flux d'azote entre 20 et 250°C au moyen d'un calorimètre *DSC 92* (*Setaram*). Le protocole de mesure utilisé est décrit dans le Tableau 23 page 51.

II.3.2.3. Analyse dynamique mécanique (ADM)

Les principes de mesure de cette technique sont présentés dans le chapitre 1 (cf. paragraphe II.3.1.3. page 51). Nos expériences sont réalisées entre -40 et 140°C à l'aide d'un viscoanalyseur VA 4000 (*Metravib*) en mode traction compression. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 24 page 55.

III. Caractérisation des matériaux PP renforcés

III.1. Propriétés thermomécaniques

La Figure 45 montre l'évolution, à fréquence fixe (1 Hz), du facteur de perte tan δ (**a**) et du module de conservation E' (**b**) en fonction de la température pour le PP vierge et les matériaux PP renforcés.



Figure 45 : Evolution du facteur de perte (a) et du module E' (b) en fonction de la température contrainte uniaxiale (traction - compression) isochrone (1 Hz)

La transition vitreuse est due aux possibilités de dissipation de l'énergie dans les zones amorphes provoquées par les rotations des segments de chaînes libres lorsqu'un certain niveau énergétique à une température donnée est atteint [lxxi]. Donc, plus il y a de liberté dans la phase amorphe, plus les possibilités de mouvement (rotations par exemple) débutent à des températures de plus en plus basses. Pour analyser les changements associés à la présence des renforts minéraux, nous utilisons la méthode des tangentes parallèles sur le tracé de tanô pour déterminer la T_g des chaînes de la phase amorphe comme indiqué sur la Figure 46.



Le Tableau 46 rassemble les grandeurs caractéristiques relatives à la relaxation α des matériaux, c'està-dire la T_g, le facteur d'amortissement (hauteur du pic de tan δ) et la rigidité (module E').

Tableau 46 : Températures de transition vitreuse T_g et propriétés mécaniques dynamiques du PP vierge et des PP renforcés mesurées à leur T_g

Matériau	$T_{g}(^{\circ}C)$	Tan ð	E' (GPa)
PP	+2,0	0,061	5,0
PP/PP-g-MA/M	-1,0	0,060	7,0
PP/PP-g-MA/CC	-2,0	0,057	5,5
PP/PP-g-MA/CC+M	-2,0	0,053	9,0
PP/PP-g-MA/T	0,0	0,043	6,7

Au sein des matériaux PP renforcés, la transition vitreuse du PP apparaît à des températures inférieures à la T_g du PP vierge, ce qui témoigne d'une augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes de PP. Dans le cas du composite PP/PP-g-MA/M, par exemple, la T_g du PP baisse de 3°C. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une baisse de la masse moléculaire par scission des chaînes macromoléculaires pendant la mise en œuvre des matériaux composites. La dégradation thermomécanique du PP est due principalement à la température mais les contraintes mécaniques appliquées au polymère fondu en accélèrent la cinétique. Les contraintes mécaniques sont d'autant plus fortes que la viscosité du polymère fondu augmente avec la teneur en charges minérales rigides qui lui sont incorporées [lxxii]. En présence de CC, le décalage de T_g est de -4°C. Dans une étude qui porte sur des composites à matrice PP, Amash et al. [lxxiii] observent ce décalage de la T_g du PP en présence de PETF (fibres de PET) et de GF (fibres de verre). Ils expliquent cette baisse de la T_g par la création par les PETF d'interactions à l'interphase de la matrice PP et des GF. Selon eux, ces interactions facilitent la mobilité des chaînes de PP. L'emploi du PP-g-MA vise à mieux disperser les renforts minéraux dans la matrice PP. Il est possible que PP-g-MA crée des interactions similaires à l'interphase entre le PP et le CC, ce qui pourrait expliquer la baisse plus importante de la T_g dans les deux structures composites à base de CC. Pour valider cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier les propriétés thermomécaniques de matériaux PP renforcés sans PP-g-MA.

Le Tableau 47 présente les valeurs de E' du PP et des matériaux PP composites mesurées à trois températures caractéristiques, c'est-à-dire -40°C dans la zone vitreuse, +30°C juste après la transition vitreuse et +110°C dans la zone caoutchoutique. Quelles que soient la nature et la teneur des renforts minéraux incorporés au PP, la rigidité des composites est supérieure à celle du PP vierge sur toute la gamme de température. Il est connu que la rigidité des composites (forme, taille, etc) et de l'efficacité de l'interaction entre les renforts et la matrice (adhésion interfaciale). Les charges de forme lamellaire comme le talc ou le mica apportent les gains de rigidité les plus importants. Lors de la mise en œuvre des composites, ces renforts ont tendance à s'orienter dans le sens de l'écoulement de la matière fondue [lxxiv], ce qui améliore la rigidité des matériaux composites soumis à une sollicitation uniaxiale.

Matáriau	Propriétés d	E' (GPa)			
Materiau	Teneur (%)	Forme*	$T = -40^{\circ}C$	$T = 30^{\circ}C$	$T = 110^{\circ}C$
PP	_	_	7,3	3,1	0,7
PP/PP-g-MA/CC	15	G	7,7	3,6	0,9
PP/PP-g-MA/M	30	L	9,8	4,8	1,3
PP/PP-g-MA/CC+M	15 + 15	G + L	12,1	6,3	1,7
PP/PP-g-MA/T	30	L	8,9	5,1	1,6

Tableau 47 : Valeurs de E' aux températures caractéristiques

* : G = granulaire (ou sphérique), L = lamellaire

Pour un même taux de charge de 30%, le talc et le mica agissent différemment sur le module E' du PP dans la zone caoutchoutique alors que tous deux sont de forme lamellaire avec un facteur de forme L/d >> 1. L'effet « renfort » du mica se traduit par une forte augmentation du module E' qui passe de 5,0 GPa pour le PP vierge à 7,0 GPa au pic de tan δ (T = T_g), comme indiqué dans le Tableau 46 page 103. Avec le talc, l'augmentation de E' au pic de tan δ est similaire (E' = 6,7 GPa). Mais la valeur du facteur d'amortissement est beaucoup plus faible. Il en résulte que les valeurs de E' de ce composite dans la zone caoutchoutique sont plus élevées. Cela est peut être du à un taux de cristallinité du PP plus élevé en présence de talc [lxxv]. En effet, contrairement au mica et au CaCO₃, le talc est connu pour être un agent nucléant « actif » dans le processus de cristallisation du PP [lxxvi,lxxvii,lxxvii,lxxvii,lxxii]. La caractérisation des propriétés thermiques des matériaux par AED pourrait confirmer cette hypothèse.

L'utilisation combinée de charges de forme lamellaire et de sphères dans le cas du matériau PP/PPg-MA/CC+M apporte les valeurs de E' les plus élevées entre -40 et 110°C. Ce résultat pourrait s'expliquer par la formation d'un réseau cohésif percolant entre les plaquettes de mica et les particules de CaCO₃ de granulométrie beaucoup plus fine (cf. Tableau 36 page 92). Il s'agit d'une hypothèse que nous pouvons avancer par analogie avec les résultats d'une étude menée par Duquesne et al. [lxxx]. Les schémas de la Figure 47 représentent l'organisation de renforts de forme lamellaire comme le mica ou le talc (**a**) et l'organisation en réseau cohésif dans un composite hybride constitué de lamelles de mica et de particules de CaCO₃ granulaires (**b**).





Figure 47 : Représentation schématique des composites

(a) : composites à renforts lamellaires type PP/PP-g-MA/M ou PP/PP-g-MA/T

(b) : composite « hybride » type PP/PP-g-MA/CC+M constitué de plaquettes reliées entre elles par des charges granulaires (pseudo-sphères)

• : particule de CC - _____ : plaquette de M ou de T

Une caractérisation par MEB ou MET de la morphologie des différents composites mis en œuvre pourrait valider cette hypothèse et expliquerait la synergie observée entre le mica et le $CaCO_3$ et pourrait ainsi expliquer cette forte augmentation de la rigidité du PP qui peut dépendre également du taux d'incorporation des renforts. Pour des températures supérieures à 110°C, les matériaux composites, à l'exception du PP renforcé talc, présentent une forte augmentation du facteur tanô et donc une chute brutale du module E' (cf. Figure 45 page 102). Nous constatons la rupture des éprouvettes d'essai des matériaux PP/PP-g-MA/CC et PP/PP-g-MA/CC+M autour de 130°C. Pour le matériau PP/PP-g-MA/M, la température de rupture se situe vers 140°C.

III.2. Stabilité thermique

La Figure 48 présente les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des charges minérales. Le mica (M) et le talc (T) sont thermiquement stables jusque 800°C. Le CaCO₃ (CC) se dégrade entre 600 et 750°C en libérant du CO₂ selon la réaction :

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO (600 < T < 750^{\circ}C)$$
 Eq. 26



Le CaO formé est stable jusque 800°C.

Figure 48 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des renforts minéraux

La Figure 49 présente les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des matériaux PP renforcés par du mica (PP/PP-g-MA/M), du CaCO₃ (PP/PP-g-MA/CC), du talc (PP/PP-g-MA/T) ou par un mélange 50/50 de mica et de CaCO₃ (PP/PP-g-MA/CC+M). Pour comparaison sont reportées les courbes ATG et DTG de la matrice PP vierge.



Figure 49 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des matériaux PP renforcés

Le Tableau 48 rassemble les données caractéristiques déterminées par ATG. La dégradation thermo oxydante du PP vierge est un processus en deux étapes. L'étape principale débute vers 240°C ($T_{-1\%}$) et se termine vers 380°C (T_f). Dans cette gamme de température, la vitesse de dégradation du PP augmente fortement pour atteindre sa valeur maximale à 350°C (T_{max}). A 380°C, le résidu charbonné dont la masse représente 3% de la masse initiale du PP, se dégrade par oxydation jusque 550°C. La cinétique de dégradation de cette seconde étape est très lente (dM/dt < 1%.min⁻¹ dans la gamme de température considérée).

Tableau 48 : Données caractéristiques de dégradation du PP vierge et des matériaux PP composites

Matániau	D	Mrés. (T=800°C)			
Wateriau	T.1% (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	(%)

PP	240	380	350	_	0	
PP/PP-g-MA/M	320	425	415	+65	30	
PP/PP-g-MA/CC	240	400	390	+40	10	
PP/PP-g-MA/CC+M	320	425	410	+60	30	
PP/PP-g-MA/T	240	390	375	+25	30	

Les renforts minéraux modifient de façon significative la cinétique du processus de dégradation de la matrice PP au sein des composites. L'incorporation de mica ou d'un mélange 50/50 de mica et de CaCO₃ élève la température de début de dégradation à 320°C, ce qui représente un gain de 80°C sur la valeur de cette température caractéristique. La température de début de dégradation des composites PP/PP-g-MA/T et PP/PP-g-MA/CC est égale à celle de la matrice PP vierge mais la cinétique du processus est beaucoup plus lente entre 240 et 320°C (cf. Figure 49 (b)). Les valeurs de T_f et T_{max} augmentent quel que soit le renfort utilisé. Dans le cas du composite PP/PP-g-MA/M, la vitesse de dégradation du PP est maximale autour de 415°C. A 425°C, la masse du résidu de dégradation représente 30% de la masse initiale du matériau, ce qui correspond à la teneur en mica incorporé au PP. Le mica résiduel est stable entre 425 et 800°C. La vitesse de dégradation du matériau PP/PP-g-MA/CC augmente fortement à partir de 320°C pour atteindre sa valeur maximale à 390°C. Le résidu obtenu à 400°C est stable jusque 600°C puis se dégrade entre 600 et 750°C. Il s'agit de la décomposition en CaO et en CO2 du CaCO3 incorporé au PP. A 800°C, la masse résiduelle du matériau est de 10%. La dégradation thermooxydante du composite PP/PP-g-MA/T débute à la même température que celle de la matrice PP vierge mais se termine à une température légèrement plus élevée (+10°C). La vitesse de dégradation est ralentie. Celle-ci est maximale à 375°C. Le talc incorporé à hauteur de 30% au sein du matériau PP/PP-g-MA/T constitue le résidu récupéré à 390°C. Il est thermiquement stable jusque 800°C. La dégradation du composite PP/PP-g-MA/CC+M est similaire à celle du matériau PP/PP-g-MA/M. Les domaines de température de dégradation de la matrice PP sont identiques. Mais la vitesse de dégradation est maximale à une température légèrement plus basse (410°C). A 425°C, la masse résiduelle atteint 38%, valeur supérieure au taux d'incorporation théorique des renforts (M+CC), c'est-à-dire 30 %. La perte de masse enregistrée entre 600 et 750°C correspond à la décomposition du CaCO₃ car le mica est stable jusque 800°C (cf. Figure 48 page 106).

En considérant la perte de masse enregistrée entre 600 et 750°C et en utilisant l'équation relative à la réaction de décomposition du CaCO₃ (cf. Eq. 26 page 106), nous avons calculé les teneurs réelles en CaCO₃ au sein les matériaux PP/PP-g-MA/CC et PP/PP-g-MA/CC+M. Les résultats sont présentés dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Teneurs réelles en CaCO3 au sein les matériaux PP/PP-g-MA/CC et PP/PP-g-MA/CC+M

Matériau	Dor	nées théoriques	Données ATG		
	CC (%)	$\Delta M_{(600 < T < 750^{\circ}C)}$ (%)	CC (%)	$\Delta M_{(600 < T < 750^{\circ}C)}$ (%)	
	CC (%)	$\Delta M_{(600 < T < 750^{\circ}C)}$ (%)	CC (%)	$\Delta M_{(600 < T < 750^{\circ}C)}$ (%)	
-----------------	--------	---	--------	---	
CC	98,9*	-43,5	94	-41,4	
PP/PP-g-MA/CC	15	-6,6	14	-6,0	
PP/PP-g-MA/CC+M	15	-6,6	15	-6,5	

*donnée fournisseur

Le taux de charge réel en CaCO₃ du composite PP/PP-g-MA/CC est donc légèrement inférieur au taux de charge théorique. En ce qui concerne le composite hybride PP/PP-g-MA/CC+M, la teneur en CaCO₃ déterminée expérimentalement est égale à la teneur théorique. Pour ce matériau, la différence de 8% entre la masse résiduelle enregistrée à 425°C et la teneur théorique en renforts minéraux ne peut s'expliquer que par un excès de mica incorporé à la matrice PP lors de la mise en œuvre. En effet, nous avons réalisé plusieurs analyses sur des poudres issues du broyage de différents échantillons de ce matériau et les thermogrammes sont identiques. L'hypothèse d'une distribution non homogène des renforts au sein du composite par ségrégation n'est donc pas vérifiée.

Dans le but de comparer « l'efficacité stabilisante » des renforts minéraux en s'affranchissant de l'effet de charge, nous traçons les courbes de différence de masse résiduelle (cf. paragraphe II.3.2.1. page 98). A l'exception du composite PP/PP-g-MA/CC+M, le calcul des masses résiduelles théoriques (M_{th}) des matériaux PP renforcés est réalisé à partir des données du Tableau 38 page 94. Dans le cas du matériau PP/PP-g-MA/CC+M, nous utilisons les teneurs réelles corrigées en tenant compte de l'excès de mica incorporé. Les données sont présentées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Correction de la composition du matériau PP/PP-g-MA/CC+M

Composition	Composant				
Composition	PP (%)	PP-g-MA (%)	M (%)	CC (%)	
Théorique	67	3	15	15	
Réelle	59,3	2,6	23	15	

Les courbes de différence de masses résiduelles sont présentées sur la Figure 50. Dans la zone de température de dégradation du PP, les différences de masse résiduelle des matériaux composites sont positives ($M_{exp} > M_{th}$). Cela témoigne d'interactions spécifiques entre les renforts minéraux et la matrice polymère qui limitent la dégradation de celle-ci. Nous pouvons donc les qualifier d'interactions stabilisantes. Parmi les trois renforts étudiés, le talc améliore la stabilité thermique du PP dans la gamme de température la plus étroite, c'est-à-dire entre 270 et 380°C. De plus, les gains sont plus limités (+25%) en comparaison avec ceux obtenus avec le mica ou le CaCO₃ (respectivement +45% et +55%). Les interactions stabilisantes entre le mica et le PP sont observées jusque 425°C. L'utilisation combinée de mica et de CaCO₃ dans un ratio 1:1 abaisse les gains de stabilité obtenus avec le mica seul au niveau de ceux obtenus avec le CaCO₃ seul. Une explication possible réside dans la morphologie des composites. Le mica qui appartient à la famille des phyllosilicates présente une structure en feuillets. Les composites à matrice PP pour lesquels la charge minérale présente ce type de structure sont caractérisés par une meilleure stabilité thermique. Cela a été observé, par exemple, dans le cas de systèmes PP/montmorillonite/CaCO₃ où la montmorillonite présente une structure en feuillets. Les clichés MEB haute résolution et MET des composites montrent que les chaînes de PP s'intercalent entre les feuillets de silicate qui constituent une barrière plus efficace aux gaz [lxxxi].



Figure 50 : Courbes de différence des masses résiduelles des matériaux PP renforcés

III.3. Propriétés retard au feu

Le Tableau 51 présente les résultats des matériaux composites non ignifugés aux tests de combustion.

Matárian	Classification	Valide le test
	au test UL-94	au fil incandescent pour :
PP/PP-g-MA/M	N.C.	750°C
PP/PP-g-MA/CC	N.C.	750°C
PP/PP-g-MA/CC+M	N.C.	750°C
PP/PP-g-MA/T	N.C.	750°C

Tableau 51 : Résultats aux tests feu des matériaux PP renforcés non-ignifugés

Les matériaux ne sont pas classés au test UL-94 et passent avec succès le test au fil incandescent à 750°C. Les propriétés FR définies dans le cahier des charges ne sont donc pas obtenues avec ces formulations. Les résultats des analyses thermogravimétriques des matériaux PP composites présentés précédemment montrent une amélioration de la stabilité thermique, en particulier pour le PP chargé en mica entre 240 et 425°C. Mais les processus de combustion se déroulent à des températures beaucoup plus hautes et libèrent des quantités d'énergie si importantes que la présence, seule, de renforts minéraux ne permet pas de conférer au PP les propriétés FR recherchées.

III.4. Discussion

Les matériaux PP composites constituent les matériaux référence en termes de stabilité thermique et de propriétés thermomécaniques. Nous avons testé quatre formulations issues des travaux réalisés en interne par M. Bardollet et son équipe.

Le composite hybride PP/PP-g-MA/CC+M, associant des charges granulaires comme le CaCO₃ à des charges lamellaires comme le mica, présente les valeurs de rigidité les plus élevées entre -40 et 110°C (cf. Tableau 47 page 104). Pour ce composite, nous proposons un modèle d'organisation des particules lamellaires et granulaires en un réseau cohésif (cf. Figure 47 page 105). Cette hypothèse doit être validée par des observations morphologiques au MET. A l'exception du composite PP/PP-g-MA/T, les matériaux sont fragilisés à haute température de sollicitation ; en particulier le composite hybride pour lequel les éprouvettes d'essai se déforment puis se rompent vers 130°C. Les analyses thermogravimétriques réalisées sur cette formulation montrent que le mica a été incorporé à une teneur de 23%, soit en excès de 8% par rapport à la teneur théorique (cf. Tableau 49 page 108). Cet excès de mica peut à la fois expliquer la fragilisation du matériau composite à haute température de sollicitation, mais aussi les gains de rigidité enregistrés entre -40 et 110°C.

En s'affranchissant du taux de charge des composites, la plus forte augmentation de stabilité thermique entre 240 et 425°C est obtenue avec le mica au sein du composite PP/PP-g-MA/M ($\Delta M = +55\%$ - cf. Figure 50 page 111). Une explication possible réside dans la morphologie de ce composite. Les chaînes de PP pourraient être intercalées entre les feuillets de mica; ceux-ci constituant une barrière plus efficace aux gaz et ralentissant la dégradation thermooxydante de la matrice PP. Cette hypothèse doit être validée par des observations morphologiques au MET.

Les tests de combustion révèlent l'insuffisance des propriétés FR des matériaux composites au regard du cahier des charges (cf. Tableau 51 page 111). Ces résultats confirment la nécessité de leur incorporer un additif ignifugeant.

Dans le prochain paragraphe, nous présentons les résultats obtenus avec l'utilisation d'un composé phosphoré (APP) additivé à 10, 20 ou 30% aux formulations PP/renfort minéral.

IV. Systèmes intumescents

IV.1. Stabilité thermique

IV.1.1. Stabilité thermique de l'additif FR phosphoré utilisé

La Figure 51 présente les courbes ATG et DTG du polyphosphate d'ammonium (*Exolit AP 760*) utilisé pour améliorer les propriétés FR des matériaux PP composites.



Figure 51 : Courbes ATG et DTG de l'additif phosphoré APP (sous air, 10°C/min)

L'observation de la courbe DTG indique que le processus de dégradation thermooxydante du composé phosphoré met en jeu un nombre important de réactions selon un mécanisme relativement complexe. Pour simplifier, en considérant uniquement les pics principaux, la dégradation se déroule en trois étapes. Les données caractéristiques de dégradation sont rassemblées dans le Tableau 52.

Etape n	T_0^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T_{max}^n (°C)	Δm ⁿ (%)
1	240 (T _{-1%})	380	345	-25
2	380	450	400	-8
3	450	650	560	-39
		Masse re	ésiduelle à 800°C (%)	23

Tableau 52 : Données caractéristiques de dégradation de l'additif AP 760

Les mécanismes de dégradation de l'APP ont fait l'objet de nombreuses études [lxxxii,lxxxii,lxxxiv,lxxxv]. Entre 240 et 450°C, l'APP se décompose, libérant principalement de l'ammoniac et de la vapeur d'eau, et conduisant à la formation d'acide polyphosphorique réticulé selon les mécanismes réactionnels présentés en Figure 52.



Figure 52 : Mécanismes de dégradation de l'APP entre 240 et 440°C [lxxxv]

Entre 450 et 650°C, l'acide polyphosphorique ainsi formé s'évapore et/ou se déshydrate en P_4O_{10} qui se sublime.

IV.1.2. Stabilité thermique des matériaux PP renforcés et additivés en APP

IV.1.2.1. Matériaux PP/PP-g-MA/M

Les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des matériaux PP/PP-g-MA/M additivés en APP à 10, 20 et 30 % sont présentées en Figure 53. Les courbes du matériau composite non additivé en APP sont reportées pour comparaison.



Figure 53 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des matériaux PP/PP-g-MA/M additivés en APP

Le Tableau 53 rassemble les données caractéristiques de dégradation des matériaux PP/PP-g-MA/M chargés en APP.

Matáriau	D	M _{rés. (T=800°C)}			
	T.1% (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	(%)
PP/PP-g-MA/M	320	425	415	_	30
PP/PP-g-MA/M/APP-10	240	400	390	-25	32
PP/PP-g-MA/M/APP-20	240	375	360	-55	35
PP/PP-g-MA/M/APP-30	240	375	350	-65	37

Tableau 53 : Données caractéristiques de dégradation pour les matériaux PP/PP-g-MA/M additivés en APP

Entre 240 et 400°C, les matériaux chargés en APP présentent une baisse de stabilité thermique caractérisée par une initiation de la dégradation à plus basse température ($T_{-1\%}$ en baisse de 80°C) et par la baisse de la T_{max} . A partir d'un taux de charge de 20% en APP, la cinétique du processus de dégradation est ralentie comme le montrent les valeurs de dM/dt à T_{max} sur la Figure 53 (**b**).

A partir de 400°C, les composites chargés en APP présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la référence non chargée. Cela se manifeste par l'apparition d'une étape de dégradation très lente entre 400 et 550°C, suivie d'un palier jusque 800°C.

A 800°C, les masses résiduelles des composites augmentent avec l'augmentation de la teneur en APP. Ce résultat peut s'expliquer par une interaction spécifique entre le mica et l'APP qui limite la dégradation du matériau, compte tenu de la baisse de la teneur en mica au sein des composites lorsque le taux d'incorporation en APP augmente (cf. Tableau 39 page 95).

Les valeurs de M_{th} (T) sont calculées par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales du matériau composite de référence et de l'APP, et pondérées par leur fraction massique (cf. paragraphe II.3.2.1. page 99). Les courbes de différences des masses résiduelles ΔM des composites PP/PP-g-MA/M additivés en APP sont présentées en Figure 54.



Figure 54 : Courbes de différence de masses résiduelles des matériaux PP/PP-g-MA/M additivés en APP

A l'observation de ces courbes, nous repérons trois plages de température caractéristiques pour lesquelles des interactions entre le composite et l'additif FR modifient la dégradation thermooxydante des matériaux. Ces interactions sont dites « stabilisantes » lorsque ΔM est positive ou « déstabilisantes » lorsque ΔM est négative.

Entre 240 et 420°C (1), les valeurs de ΔM sont négatives. Pour le composite additivé à 10% en APP, l'écart entre les masses résiduelles expérimentale et théorique atteint une valeur maximale de -33% vers 400°C. Pour les composites additivés à 20% et 30%, les écarts maximaux sont similaires (compris entre -30% et -35%) mais les pics se décalent vers 380°C. Ces résultats mettent en évidence une interaction déstabilisante entre l'APP et la matrice PP renforcée. Dans cette gamme de température, les espèces acides libérées lors de la dégradation de l'APP réagissent avec la matrice polymère pour former une structure thermiquement isolante (le bouclier thermique).

Ses effets stabilisants se manifestent entre 420 et 530°C (2), comme en témoignent les valeurs de ΔM variant de +6% à 420°C jusque +4% à 530°C pour le composite additivé à 30% par exemple. Pour le matériau additivé à 10%, les effets sont peu marqués.

A partir de 530°C (3), un second processus « stabilisant » se met en place, caractérisé par l'augmentation des valeurs de ΔM jusque 600°C. A cette température, les écarts maximaux atteignent +2%, +6% et +10% respectivement à 10%, 20% et 30% en APP. Les valeurs de ΔM se stabilisent ensuite jusque 800°C.

IV.1.2.2. Matériaux PP/PP-g-MA/CC

Les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des systèmes PP/PP-g-MA/CC additivés en APP à 10, 20 et 30 % sont présentées sur la Figure 55. Les courbes du matériau composite ne contenant pas d'APP sont reportées pour comparaison.



Figure 55 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des matériaux PP/PP-g-MA/CC additivés en APP

Le Tableau 54 rassemble les données caractéristiques de dégradation des matériaux PP/PP-g-MA/CC chargés en APP.

Matániau	Dégradation de la matrice PP				Mrés. (T=800°C)
Materiau	T.1% (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	(%)
PP/PP-g-MA/CC	240	400	390	_	10
PP/PP-g-MA/CC/APP-10	240	390	385	-5	13
PP/PP-g-MA/CC/APP-20	240	400	395	+5	17
PP/PP-g-MA/CC/APP-30	240	410	400	+10	21

Tableau 54 : Données caractéristiques de dégradation pour les matériaux PP/PP-g-MA/CC additivés en APP

L'APP modifie peu le processus de dégradation thermooxydante du composite PP/PP-g-MA/CC entre 240 et 400°C. Dans le cas du composite contenant 10% d'APP, la T_{max} baisse de 5°C par rapport à la T_{max} de la référence non additivée. Pour les composites additivés à 20 et 30 %, elle augmente respectivement de +5 et +10°C. A partir de 400°C, les composites chargés en APP présentent une stabilité thermique accrue et proportionnelle à la teneur en APP. Le résidu obtenu à 400°C se dégrade très lentement jusque 800°C. Dans le cas des composites chargés à 20 et 30% en APP, l'étape de dégradation du CaCO₃ en CaO n'est plus observée (cf. Figure 55 (**b**)). A 800°C, les masses résiduelles augmentent avec l'augmentation de la teneur en APP. Une interaction spécifique entre le CaCO₃ et l'APP peut être à l'origine de l'augmentation de la stabilité thermique des composites PP/PP-g-MA/CC à haute température.

Les courbes de différences des masses résiduelles ΔM des composites PP/PP-g-MA/CC additivés en APP sont présentées en Figure 56.



Figure 56 : Courbes de différence des masses résiduelles des matériaux PP/PP-g-MA/CC additivés en APP

Quatre plages de température caractéristiques sont repérées.

Entre 240 et 410°C (1), les courbes de ΔM évoluent différemment en fonction de teneur en APP incorporée au composite. A 10% en APP, les valeurs de ΔM sont positives entre 240 et 320°C avec un écart maximal de 3% à 280°C. Entre 320 et 410°C, elles sont négatives avec un écart maximal de 22% à 380°C. Pour les composites additivés à 20 et 30% en APP, les valeurs de ΔM sont négatives et baissent entre 240 et 360°C. A partir de 360°C, elles augmentent rapidement pour atteindre, à 390°C, +1% et +10%, respectivement à 20 et 30% en APP.

Entre 410 et 530°C (2), les valeurs de ΔM sont négatives et stables quelle que soit la teneur en APP additivée au composite.

Le processus « stabilisant », précédemment observé pour les composites PP/PP-g-MA/M, se met en place entre 530 et 670°C (3). Les valeurs de ΔM augmentent jusque 600°C, puis se stabilisent jusque 670°C. Les écarts maximaux à 600°C sont proportionnels à la teneur en APP.

Dans le cas des composites PP/PP-g-MA/CC, un processus « stabilisant » supplémentaire est observé à partir de 670°C. Les valeurs de Δ M augmentent pour atteindre un maximum à 710°C, suivi d'un palier jusque 800°C.

IV.1.2.3. Matériaux PP/PP-g-MA/CC+M

Les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des matériaux PP renforcés CC+M additivés en APP à des teneurs de 10, 20 ou 30% sont présentées sur la Figure 57. Les courbes du matériau composite non additivé en APP sont reportées pour comparaison.



Figure 57 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des systèmes PP/PP-g-MA/CC+M additivés en APP

Matériau	Dégradation de la matrice PP				M _{rés. (T=800°C)}
Materiau	T.1% (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)	(%)
PP/PP-g-MA/CC+M	320	425	410	-	30
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-10	240	425	400	-10	29
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-20	240	375	350	-60	32
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-30	240	375	350	-60	35

Les données caractéristiques de dégradation de ces matériaux sont rassemblées dans le Tableau 55.

La dégradation thermooxydante des matériaux contenant de l'APP est initiée à plus basse température (T_{-1%} en baisse de 80°C). La stabilité thermique des composites additivés en APP est inférieure à celle de la référence non additivée jusque 400°C. A partir d'un taux de charge en APP de 20%, une étape de dégradation supplémentaire est observée. La cinétique de cette étape qui débute autour de 350°C est très lente. Elle est suivie d'un palier entre 700 et 800°C. Pour le composite additivé à 10% en APP, l'étape de dégradation du CaCO₃ en CaO apparaît vers 650°C. Elle est suivie d'un palier entre 725 et

 Tableau 55 : Données caractéristiques de dégradation pour les matériaux PP/PP-g-MA/CC+M additivés en APP

 Décembré : DD

800°C. A cette température, les masses résiduelles des composites augmentent avec l'augmentation de la teneur en APP.



Les courbes de différences des masses résiduelles des composites PP/PP-g-MA/CC+M additivés en APP sont présentées sur la Figure 58.

Figure 58 : Courbes de différence des masses résiduelles des matériaux PP/PP-g-MA/CC+M additivés en APP

L'observation de ces courbes nous permet de distinguer les trois plages de température catactéristiques des composites PP/PP-g-MA/M. Les courbes des composites additivés à 20 et 30% en APP font apparaître les interactions observées autour de 670°C pour les composites PP/PP-g-MA/CC.

Entre 240 et 420°C (1), les valeurs de ΔM sont négatives. Pour le composite additivé à 10% en APP, l'écart entre les masses résiduelles expérimentale et théorique atteint une valeur maximale de -18% vers 400°C. Pour les composites additivés à 20% et 30%, les écarts maximaux sont plus importants (compris entre -35% et -40%) et les pics se décalent à 360°C.

Entre 410 et 530°C (2), les valeurs de ΔM sont négatives et stables. La déstabilisation est plus forte pour le composite additivé à 10% que pour ceux additivés à 20 ou 30%.

Le processus « stabilisant », précédemment observé pour les composites PP/PP-g-MA/M et PP/PP-g-MA/CC, se met en place entre 530 et 670°C (3). Les valeurs de Δ M augmentent jusque 600°C, puis se stabilisent jusque 670°C. Les écarts maximaux à 600°C sont proportionnels à la teneur en APP.

A partir d'une teneur de 20% en APP, le processus « stabilisant », précédemment observé pour les composites PP/PP-g-MA/CC, apparaît vers 670°C (4). Il est caractérisé par une augmentation des valeurs de ΔM qui atteignent un maximum à 710°C puis se stabilisent jusque 800°C.

IV.2. Propriétés retard au feu

IV.2.1. Matériaux PP ignifugés de référence

Afin d'évaluer l'influence de la présence des différents renforts minéraux incorporés au PP sur les propriétés FR des compositions ignifugées, nous avons au préalable testé les propriétés FR de formulations ignifugées mais non renforcées. Les classements au test UL-94 de ces matériaux sont présentés dans le Tableau 56.

Tableau 56 : Résultats des tests UL-94 des formulations PP ignifugées de référence

Matériau	Classification au test UL-94
PP/PP-g-MA/APP-10A	N.C.
PP/PP-g-MA/APP-20A	N.C.
PP/PP-g-MA/APP-30A	V-0
PP/PP-g-MA/APP-10B	N.C.
PP/PP-g-MA/APP-20B	N.C.
PP/PP-g-MA/APP-30B	V-2

Une première observation de ces résultats révèle la nécessité d'incorporer l'additif phosphoré à un taux de charge **au minimum égal à 30%** pour obtenir un classement à ce test de combustion. La seconde observation porte sur l'influence du copolymère PP greffé MA sur l'efficacité de l'additif FR. En effet, le classement V-0 est obtenu avec la formulation PP/PP-g-MA/APP-30A pour laquelle la fraction massique en PP-g-MA est la plus élevée (3 %). Pour la formulation contenant 1,5% de PP-g-MA, les éprouvettes testées subissent une forte déformation qui s'accompagne d'une chute importante de débris enflammés. Cela explique le classement V-2 de cette formulation.

Le PP-g-MA influe donc sur la cohésion du matériau intumescent lors de sa combustion. Cela peut s'expliquer par une meilleure dispersion de l'additif phosphoré au sein du matériau PP au taux de charge le plus élevé en PP-g-MA. Une étude plus approfondie de la morphologie de ces matériaux par MEB et/ou MET est, à ce stade, nécessaire pour mieux comprendre le rôle de cet agent compatibilisant sur la microstructure des matériaux et son influence sur leurs propriétés FR.

IV.2.2. Matériaux PP renforcés et ignifugés

Le Tableau 57 présente les résultats aux tests de combustion des matériaux PP renforcés et additivés en APP.

Motóriou	Classification	Valide le test
Materiau	au test UL-94	au fil incandescent pour :
PP/PP-g-MA/M/APP-10	N.C.	Non testé
PP/PP-g-MA/M/APP-20	N.C.	Non testé
PP/PP-g-MA/M/APP-30	N.C.	< 850°C
PP/PP-g-MA/CC/APP-10	N.C.	Non testé
PP/PP-g-MA/CC/APP-20	N.C.	Non testé
PP/PP-g-MA/CC/APP-30	N.C.	650°C
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-10	N.C.	Non testé
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-20	N.C.	Non testé
PP/PP-g-MA/CC+M/APP-30	N.C.	650°C

Tableau 57 : Résultats des tests feu des matériaux composites ignifugés avec de l'APP

Aucune des formulations testées ne répond au cahier des charges, c'est-à-dire obtenir une classification V-0 au test UL-94 et valider le test au fil incandescent à une température de 960°C ; même à la teneur en APP la plus élevée. Ces résultats mettent clairement en évidence l'influence négative des renforts, utilisés seul ou en combinaison dans un mélange 50/50, sur l'efficacité de l'additif phosphoré à améliorer les propriétés FR des composites. En ce qui concerne les formulations contenant du CaCO₃, la baisse des performances par rapport aux références non ignifugées est caractérisée par une diminution de près de 100°C de la température de validation d'essai au test du fil incandescent (cf. Tableau 51 page 111). Pour les composites chargés mica, les performances sont, au mieux, caractérisées par un gain de 100°C sur la température de validation à ce test de combustion.

IV.3. Propriétés thermomécaniques

La Figure 59 présente les courbes ADM des matériaux PP renforcés et chargés en APP à 10, 20 et 30%. L'évolution des propriétés thermomécaniques des matériaux composites en fonction de la teneur en APP est similaire. La rigidité des composites augmente proportionnellement à la teneur en APP entre - 40 jusque 90 – 100°C. La T_g du PP n'est pas ou peu modifiée. Autour de 80°C, la valeur du facteur de perte tan δ augmente fortement et les valeurs de E' s'efondrent. Cela rend compte d'une fragilisation des matériaux à haute température de sollicitation. Cette fragilisation apparaît à des températures de plus en plus basses lorsque la teneur en APP augmente.



(a): PP/PP-g-MA/M - (b): PP/PP-g-MA/CC - (c): PP/PP-g-MA/CC+M non chargés et chargés en APP

IV.4. Discussion et conclusion

Afin de valider l'hypothèse d'interactions spécifiques entre les renforts minéraux et l'additif phosphoré, nous avons réalisé les ATG de mélanges M/APP, CC/APP et CC+M/APP ; les fractions massiques de chaque composant étant égales à celles au sein des matériaux composites additivés à 30% en APP. Les courbes d'évolution des masses résiduelles expérimentale et théorique de ces mélanges sont présentées en Figure 60. Nous avons calculé les masses résiduelles théoriques des mélanges en considérant que la dégradation thermooxydante de l'un des composants du mélange est indépendante de la dégradation de l'autre composant. Les courbes théoriques de perte de masse font donc apparaître les étapes de dégradation propres à chaque composant des mélanges. Par exemple, l'étape de dégradation du CaCO₃ qui libère du CO₂ pour former du CaO est observée sur les courbes théoriques des mélanges contenant du CaCO₃. Sur les courbes expérimentales de ces mélanges, ces étapes de dégradation ne sont plus aussi clairement observées. Entre 450 et 650°C, les cinétiques de dégradation des mélanges contenant du CaCO₃. Par exemple, la perte de masse du mélange dégradation des mélanges sont beaucoup plus lentes. Par exemple, la perte de masse du mélange dégradation des mélanges n'APP dans cette gamme de température n'excède pas 8%. Pour les mélanges contenant du CaCO₃,

l'étape de dégradation de ce composant apparaît à une température légèrement plus basse et la perte de masse associée semble plus limitée.



Figure 60 : Courbes ATG expérimentale et théorique des mélanges renfort/APP

La Figure 61 présente les courbes de différence des masses résiduelles ΔM de ces mélanges. Jusque 500°C, les interactions entre les renforts et l'APP conduisent à une légère déstabilisation. Dans cette gamme de température, les écarts maximaux sont nettement plus faibles que les écarts maximaux enregistrés pour les matériaux composites additivés à 30% en APP. Cela signifie que la déstabilisation observée pour ces matériaux est dûe à des interactions spécifiques entre la matrice PP et l'additif phosphoré. A l'inverse, les valeurs de ΔM sont positives et augmentent fortement entre 500 et 650°C pour les trois mélanges étudiés. Pour les mélanges contenant du CaCO₃, une phase de stabilisation supplémentaire apparaît entre 700 et 800°C. Ces différentes phases de stabilisation ont été observées sur les courbes de ΔM des composites additivés en APP mais à une échelle moindre. Dans cette gamme de température, des interactions spécifiques entre les renforts minéraux et l'APP en sont donc la cause.



Figure 61 : Courbes de différence des masses résiduelles des mélanges

Ces diverses observations témoignent d'interactions entre les renforts minéraux (CaCO₃ et/ou mica) et l'additif phosphoré. En ce qui concerne le CaCO₃, nos résultats valident les observations publiées par Almeras et al. dans le cadre d'une étude portant sur des mélanges PP/APP/PA6/EVA₂₄ [lxxxvi]. Selon eux, le CaCO₃, de par son caractère basique, réagit à basse température avec l'APP pour former des phosphates de calcium. Ce type d'interactions acide/base est suggéré par Riva et al. qui ont étudié l'évolution de la stabilité thermique et des propriétés FR de formulations basées sur le système PA6/poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) chargées en Mg(OH)₂ (MDH) et additivées en APP [lxxxii]. Après libération de NH₃ consécutive à la dégradation de l'APP à basse température, l'APP réagit avec le MDH pour former des phosphates de magnésium selon le schéma présenté en Figure 62.



Figure 62 : Mécanismes de dégradation de l'APP entre 240 et 440°C en présence de MDH [lxxxii]

Les réactions entre l'APP et le CaCO₃ forment des phosphates de calcium stables jusque 1400°C [lxxxvi], ce qui explique l'amélioration de la stabilité thermique à haute température. A l'inverse, cela limite la formation d'acide polyphosphorique et donc le développement de l'intumescence. Par conséquent, l'amélioration de la stabilité thermique à des températures inférieures (typiquement entre 450 et 550°C) est limitée dans le cas des composites PP/PP-g-MA/CC+M, voire inexistante pour les composites PP/PP-g-MA/CC. La seconde phase de stabilisation observée autour de 700°C sur les courbes de Δ M des composites chargés en CaCO₃ et des mélanges d'APP avec du CaCO₃ peut être interprétée comme résultant de la non dissociation du CaCO₃ en CaO et CO₂; le CaCO₃ ayant réagi à plus basse température avec l'APP.

Pour nos formulations PP renforcé par des charges minérales, le choix d'utiliser un additif phosphoré tel que l'APP s'avère peu pertinent, voire même à bannir dans le cas des composites contenant du CaCO₃. Les résultats obtenus aux tests feu s'expliquent si nous les relions aux résultats des analyses thermogravimétriques. Pour les matériaux chargés en CaCO₃, les processus stabilisants liés au développement de la structure charbonée protectrice (phénomène d'intumescence) ne se mettent pas en place. Les réactions entre l'APP et le CaCO₃ forment des espèces stables à haute température mais qui n'empêchent pas la combustion de la matrice polymère. Seuls les composites chargés en mica et additivés en APP sont caractérisés par une légère amélioration de leurs propriétés FR par rapport à la référence non additivée. Mais comparativement aux matériaux ignifugés mais non renforcés, les propriétés FR de ces matériaux sont dégradées à l'instar des composites contenant du CaCO₃. D'une part, nous pouvons expliquer ces résultats par une modification, induite par la présence des renforts, de la viscosité de la matrice PP ; ce qui entrave le développement du bouclier thermique. D'autre part, cette entrave au développement du bouclier thermique est peut être renforcée par la structure en feuillets du mica qui peut restreindre l'expansion de la structure protectrice.

Nous rappelons également que, outre l'amélioration des propriétés FR des matériaux PP composites, cette étude vise à maintenir leurs propriétés thermomécaniques, en particulier à haute température. La caractérisation par ADM montre que la rigidité des matériaux contenant de l'APP est supérieure à celle des références non additivées entre -40 et 90°C. Dans cette gamme de température, les gains de rigidité sont proportionnels à la quantité d'APP additivée. A l'inverse, la fragilisation des matériaux composites à haute température de sollicitation est accentuée en présence d'APP. La rupture des éprouvettes d'essai apparaît à des températures de plus en plus basses lorsque la teneur en APP augmente.

Dans le prochain paragraphe, nous présentons les résultats obtenus avec l'utilisation d'une série de dérivés bromés toujours autorisés à ce jour dans l'équipement électrique. Ces additifs sont incorporés aux matériaux composites de référence en quantité telle que la teneur finale en Br est égale à 16%. Afin d'optimiser les performances FR de ces composés, nous leur associons du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) dans une proportion additif FR/Sb₂O₃ égale à 3:1.

V. Systèmes halogénés

V.1. Stabilité thermique

V.1.1. Stabilité thermique des additifs bromés utilisés

La Figure 63 présente les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des dérivés bromés et du Sb_2O_3 utilisés comme additifs FR des matériaux PP renforcés.



Figure 63 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des additifs bromés (sous air, 10°C/min)

Le Tableau 58 rassemble les données caractéristiques de dégradation de ces composés.

L'agent de synergie (Sb_2O_3) est stable thermiquement entre 20 et 800°C. Sa courbe DTG n'apparît donc pas sur la Figure 63 (b).

La dégradation thermooxydante du DBDE est un processus en **une seule étape** qui débute autour de 325°C avec une vitesse maximale de dégradation à 425°C. La dégradation de ce composé est **complète** vers 450°C.

La dégradation thermooxydante de l'EBP se déroule en **deux étapes**. L'étape principale de dégradation a lieu entre 340 et 475°C avec une vitesse maximale de dégradation autour de 425°C. Au cours de cette étape de dégradation, le matériau subit une perte de masse qui représente 70 % de sa masse initiale. Une deuxième étape de dégradation est observée entre 475 et 600°C avec une vitesse maximale de dégradation autour de 530°C. A 600°C, la dégradation de l'EBP est **totale**.

La dégradation thermooxydante de l'EBTBP a lieu en **deux étapes**. La 1^{ère} étape débute vers 355°C et se termine vers 475°C. Dans cette gamme de température, la vitesse de dégradation est maximale autour de 450°C. A 475°C, la perte de masse de ce dérivé bromé atteint 60% de sa masse initiale. La seconde étape débute à 475°C et se termine à 625°C, température à laquelle la dégradation de l'EBTBP est **totale**. La vitesse de dégradation pour cette étape est maximale à 550°C.

Additif FR	DBDE			
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T_{max}^n (°C)	Δm^n (%)
1	325 (T _{-1%})	450	425	-100
		Masse r	ésiduelle à 800°C (%)	_
Additif FR	EBP			
Etape n	T ⁿ _o (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T_{max}^n (°C)	Δm^n (%)
1	340 (T _{-1%})	475	425	-70
2	475	600	530	-30
		Masse r	ésiduelle à 800°C (%)	_
Additif FR	ЕВТВР			
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T_{max}^n (°C)	Δm^n (%)
1	355 (T _{-1%})	475	450	-60
2	475	625	550	-40
		Masse r	ésiduelle à 800°C (%)	0

Tableau 58 : Données caractéristiques de dégradation des dérivés bromés

V.1.2. Stabilité thermique des matériaux PP renforcés et additivés en dérivés bromés

V.1.2.1. Matériaux PP/PP-g-MA/M

La Figure 64 présente les courbes ATG et DTG des composites PP/PP-g-MA/M additivés par des mélanges dérivé bromé/Sb₂O₃ (3 : 1).



Figure 64 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des systèmes PP/PP-g-MA/M additivés (sous air, 10°C/min.)

La présence de ces additifs modifie le mécanisme et la cinétique du processus de dégradation thermooxydante du composite PP/PP-g-MA/M. A partir des courbes DTG, nous pouvons repérer deux étapes de dégradation supplémentaires. Les données caractéristiques de dégradation sont rassemblées dans le Tableau 59. La température de début de dégradation des composites additivés est abaissée de près de 70°C par rapport à la température de début de dégradation du composite de référence (cf. Tableau 48 page 107).

A 800°C, les masses résiduelles des composites additivés sont inférieures à la masse résiduelle de la référence non ignifugée. Les masses résiduelles correspondent aux taux d'incorporation en mica des matériaux composites additivés.

Additif FR	DBDE		%DBDE = 19,2 %Sb ₂ O ₃ = 6,4	
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	Δm^n (%)
1	250	360	335	-39
2	360	410	380	-29
3	410	475	445	-8
		Masse	résiduelle à 800°C (%)	24
			Teneur en M (%)	22,2
Additif FR	EBP		%EBP = 19,5 %Sb ₂ O ₃ = 6,5	
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T_{max}^n (°C)	Δm^n (%)
1	250	360	340	-35
2	360	435	405	-36
3	435	500	460	-7
		Masse	résiduelle à 800°C (%)	21
			Teneur en M (%)	22,3
Additif FR	EBTBP		%EBTBP = 23,9 %Sb ₂ O ₃ = 8,0	
Etape n	T_o^n (°C)	T_f^n (°C)	T_{max}^n (°C)	Δm^n (%)
1	250	375	355	-48
2	375	420	390	-18
3	420	535	495	-11
		Masse	résiduelle à 800°C (%)	21
			Teneur en M (%)	20,5

Tableau 59 : Données caractéristiques de dégradation des matériaux PP/PP-g-MA/M additivés

V.1.2.2. Matériaux PP/PP-g-MA/CC

La Figure 65 présente les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des composites PP/PP-g-MA/CC additivés par des mélanges dérivé bromé/Sb₂O₃ (3 : 1).



Figure 65 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des systèmes PP/PP-g-MA/CC additivés (sous air, 10°C/min.)

Le Tableau 60 rassemble les données caractéristiques de dégradation de ces matériaux. A l'inverse de ce que nous avons observé pour les matériaux PP/PP-g-MA/M, la température initiale de dégradation des matériaux PP/PP-g-MA/CC additivés se décale de +10°C par rapport à la référence non additivée. Jusque 400°C, l'évolution des masses résiduelles des composites additivés diffère peu de celle du matériau de référence. Autour de 400°C, une seconde étape de dégradation apparaît pour les matériaux additivés. La cinétique de cette étape supplémentaire est beaucoup plus lente. A 800°C, les masses résiduelles des composites additivés que les taux d'incorporation en CaCO₃. Il peut s'agir d'un effet stabilisant, à haute température, de ces deux FRs dans les systèmes PP renforcés avec du CaCO₃. Expérimentalement, il peut s'agir, lors du malaxage de ces deux matériaux, d'une incorporation plus faible de l'additif FR, d'où une teneur en charges minérales plus élevées.

Additif FR	DBDE		%DBDE = 19,2 %Sb ₂ O ₃ = 6,4	
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	Δm^n (%)
1	250	420	370 et 390	-78
2	420	750	_	-10
		Masse	résiduelle à 800°C (%)	12
			Teneur en CC (%)	11,1
Additif FR	EBP		%EBP = 19,5 %Sb ₂ O ₃ = 6,5	
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	Δm^n (%)
1	250	420	365	-76
2	420	760	_	-10
		Masse	résiduelle à 800°C (%)	14
			Teneur en CC (%)	11,2
Additif FR	EBTBP		%EBTBP = 23,9 %Sb ₂ O ₃ = 8,0	
Etape n	T_o^n (°C)	T_{f}^{n} (°C)	T ⁿ _{max} (°C)	Δm^n (%)
1	250	405	375	-70
2	405	735	_	-16
		Masse	résiduelle à 800°C (%)	14
			Teneur en CC (%)	10,2

V.1.2.3. Matériaux PP/PP-g-MA/CC+M

La Figure 66 présente les courbes ATG (**a**) et DTG (**b**) des composites PP/PP-g-MA/CC+M additivés par des mélanges dérivé bromé/Sb₂O₃ (3 : 1).



Figure 66 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des systèmes PP/PP-g-MA/CC+M additivés (sous air, 10°C/min.)

Le Tableau 61 rassemble les données caractéristiques de dégradation de ces matériaux. Comme pour les matériaux PP/PP-g-MA/M, le processus de dégradation des composites PP/PP-g-MA/CC+M additivés est initié à une température plus basse (baisse de 70°C par rapport à la T_o de la référence non additivée - cf. Tableau 48 page 107). Des étapes supplémentaires apparaissent. A 800°C, les masses résiduelles sont légèrement supérieures aux teneurs en charges minérales incorporées au PP. C'est un phénomène précédemment observé dans le cas des matériaux PP/PP-g-MA/CC (cf. Tableau 60 page 133). Il peut donc s'agir d'une interaction entre les additifs bromés et/ou l'agent de synergie avec le CaCO₃ entraînant une légère stabilisation thermique à haute température.

Additif FR	DBDE	%DBDE = 19,2 %Sb ₂ O ₃ = 6,4				
Etape	T _{-1%} (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	Δm (%)		
1	250	440	370 et 390	-63		
2	440	580	555	-4,5		
3	580	660	635	-2		
4	660	800	700	-3,5		
		Masse résiduelle à 800°C (%) 27				
			Teneur en CC + $M(\%)$	22,2		
Additif FR	EBP	%EBP = 19,5 %Sb ₂ O ₃ = 6,5				
Etape	T _{-1%} (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	Δm (%)		
1	250	435	370	-62		
2	435	660	560	-7		
3	660	800 710		-5		
		Masse résiduelle à 800°C (%) 26				
			Teneur en CC + $M(\%)$	22,4		
Additif FR	EBTBP	%EBTBP = 23,9 %Sb ₂ O ₃ = 8,0				
Etape	T _{-1%} (°C)	$T_{f}(^{\circ}C)$	T_{max} (°C)	Δm (%)		
1	250	395	370	-51		
2	395	540	_	-10		
3	540	750	590	-12		
		Masse résiduelle à 800°C (%)				
		Teneur en CC + $M(\%)$ 20,4				

Tableau 61 : Données caractéristiques de dégradation des matériaux PP/PP-g-MA/CC+M additivés

V.2. Propriétés retard au feu

Le Tableau 62 présente les résultats obtenus au test UL94 et au test du fil incandescent des PP renforcés bromés.

Tableau 62 : Résultats des tests feu des PP renforcés bromés

Matériau	Classification	Valide le test		
Materiau	au test UL-94	au fil incandescent pour :		
PP/PP-g-MA/M/EBP	<i>V-0</i>	960°C		
PP/PP-g-MA/M/DBDE	V-0	850°C		
PP/PP-g-MA/M/EBTBP	V-0	850°C		
PP/PP-g-MA/CC/EBP	N.C.	650°C		
PP/PP-g-MA/CC/DBDE	N.C.	650°C		
PP/PP-g-MA/CC/EBTBP	N.C.	650°C		

Matánian	Classification	Valide le test		
Waternau	au test UL-94	au fil incandescent pour :		
PP/PP-g-MA/CC+M/EBP	V-2	750°C		
PP/PP-g-MA/CC+M/DBDE	V-2	750°C		
PP/PP-g-MA/CC+M/EBTBP	N.C.	850°C		
PP/PP-g-MA/T/EBP	V-0	960°C		
PP/PP-g-MA/T/DBDE	V-0	960°C		
PP/PP-g-MA/T/EBTBP	V-0	960°C		

Tableau 62 (suite)

A l'exception des matériaux PP/PP-g-MA/CC+M/EBP et PP/PP-g-MA/CC+M/DBDE classés V-2, aucune des formulations contenant du CaCO₃ ne sont classées au test UL-94. Ils présentent également les performances les plus faibles au test du fil incandescent. La classification V-0 au test UL94 est obtenue pour les systèmes utilisant des charges lamellaires type mica ou talc comme renfort quel que soit l'additif bromé utilisé. Ces formulations valident le test du fil incandescent à des températures supérieures ou égales à 850°C.

En résumé, les matériaux qui répondent au cahier des charges en terme de propriétés FR sont :

- PP/PP-g-MA/M/EBP/Sb₂O₃ de composition 49,6/2,2/22,2/19,4/6,5
- PP/PP-g-MA/T/EBP/Sb₂O₃ de composition 49,6/2,2/22,2/19,4/6,5
- PP/PP-g-MA/T/DBDE/Sb₂O₃ de composition 49,8/2,2/22,3/19,2/6,4
- PP/PP-g-MA/T/EBTBP/Sb₂O₃ de composition 45,7/2,0/20,5/23,9/7,9

Parmi ces quatre formulations, nous avons sélectionné le système PP/PP-g-MA/T/EBP. Pour ce système, nous avons optimisé les teneurs massiques en additif FR et en agent de synergie tout en conservant le rapport massique optimal FR:Sb₂O₃ égal à 3:1. L'idée est de trouver le meilleur compromis entre les propriétés retard au feu, les propriétés thermomécaniques et la stabilité thermique.

V.3. Optimisation du taux de charge en additif bromé

Les compositions des formulations préparées sont présentées dans le Tableau 63. Les matériaux sont malaxés dans les mêmes conditions de mise en œuvre (cf. Tableau 22 page 49).

Matérian	Composition massique (%)						
Materiau	PP	PP-g-MA	Т	FR	Sb ₂ O ₃		
PP/PP-g-MA/T-16Br	49,6	2,2	22,2	19,4	6,5		
PP/PP-g-MA/T-13Br	52,9	2,4	23,7	15,8	5,3		
PP/PP-g-MA/T-11Br	55,0	2,5	24,6	13,4	4,5		

Tableau 63 : Optimisation des teneurs en additif FR et en Sb₂O₃ des PP renforcés talc

V.3.1. Propriétés retard au feu

Le Tableau 64 présente les résultats feu obtenus pour ces formulations. Le classement V-0 au test UL-94 et la validation à 960°C au test au fil incandescent sont maintenus jusqu'à une teneur en EBP de 15,8 % mélangé à 5,3% de Sb₂O₃. En deçà, les propriétés FR du composite PP/talc sont inférieures à celles exigées par le cahier des charges.

Matériau	Teneur en FR (%)	Teneur en Sb ₂ O ₃ (%)	Classification au test UL-94	Valide le test au fil incandescent à 960°C?
PP/PP-g-MA/T	_	_	N.C.	Non
PP/PP-g-MA/T-16Br	19,4	6,5	V-0	Oui
PP/PP-g-MA/T-13Br	15,8	5,3	V-0	Oui
PP/PP-g-MA/T-11Br	13,4	4,5	V-1	Non

Tableau 64 : Résultats feu des PP renforcés talc et chargés en Saytex EBP

V.3.2. Stabilité thermique

La Figure 67 présente les courbes ATG et DTG des matériaux composites PP/talc additivés à différentes teneurs en EBP et Sb_2O_3 .

La stabilité thermique du PP/PP-g-MA/T-13Br est sensiblement identique à la référence non ignifugée entre 200 et 400°C. A haute température, elle est plus basse étant donné que la teneur en talc diminue fortement passant de 30 à 23,7 %.



V.3.3. Propriétés thermomécaniques et thermiques (ADM et AED)

La Figure 68 montre l'évolution, à fréquence fixe (1 Hz), du module de conservation E' (a) et du facteur de perte tan δ (b) en fonction de la température pour le PP vierge et les matériaux PP/talc additivés en EBP/Sb₂O₃.

La rigidité des PP talc ignifugés est supérieure au PP talc non additivé en EBP entre -40 et 140°C. Les gains de rigidité les plus élevés sont obtenus avec la formulation PP/PP-g-MA/T-11Br contenant le moins d'additifs FR. Lorsque les teneurs en additif FR et en Sb₂O₃ augmentent, la rigidité du PP diminue. Cette baisse des propriétés thermomécaniques du PP, proportionnelle au taux d'incorporation des additifs FR s'explique par le fait que l'on a substitué le renfort minéral par les additifs FR.



Figure 68 : Evolution du module E' (a) et du facteur de perte tan δ (b) en fonction de la température des systèmes PP/PP-g-MA/T à différents taux de charge en EBP (mode traction compression 1Hz)

La Figure 69 présente les thermogrammes AED des formulations ignifugées.



Les températures caractéristiques de cristallisation (T_c et T_o) augmentent lorsque la teneur en additifs FRs augmente au sein du composite (cf. Tableau 65).

Matériau	$T_{g}\left(^{\circ}C ight)$	tanð	E'_40°C (GPa)	E' _{+30°C} (GPa)	E' _{+110°C} (GPa)	$T_{o}(^{\circ}C)$	T_{c} (°C)
PP	3,5	0,061	7,3	3,1	0,7	123,4	118,4
PP/PP-g-MA/T	2,8	0,044	8,7	5,1	1,6	139,9	136,0
PP/PP-g-MA/T-11Br	1,0	0,046	10,8	6,5	2,1	141,4	137,3
PP/PP-g-MA/T-13Br	1,1	0,047	10,1	5,8	1,9	141,5	137,4
PP/PP-g-MA/T-16Br	0,9	0,049	9,2	5,4	1,9	141,7	137,6

Tableau 65 : Données caractéristiques déterminées par ADM et AED

VI. Conclusion

L'objectif premier des travaux qui font l'objet de chapitre est la formulation de matériaux PP composites satisfaisant au « cahier des charges feu » suivant :

- Obtention du classement V-0 au test UL-94,
- Validation du test au fil incandescent à 960°C.

Les matériaux ignifugés qui valident ce cahier des charges doivent présenter des propriétés thermomécaniques égales, au minimum, à celles des matériaux de référence non additivés.

Dans une première étape, nous avons testé un additif phosphoré (APP) dont le mode d'action de protection au feu a été explicité dans le paragraphe I.4.3. de ce chapitre. Notre étude a montré que le grade d'APP utilisé (*Exolit AP 760*) permet l'obtention des propriétés FR recherchées à partir d'une teneur de 30% au sein du PP vierge. Mais son utilisation pour des composites PP/renfort minéral est inefficace. En effet, elle entraîne une dégradation, à la fois des performances FR, mais aussi des propriétés thermomécaniques des matériaux.

Dans une seconde étape, nous avons testé une série de dérivés bromés incorporés en mélange avec un agent de synergie (Sb₂O₃) dans les matériaux composites. Parmi les quatre formulations répondant au cahier des charges feu, la formulation PP/talc/EBP (1,2-bis(pentabromophenyl)ethane) a été optimisée. Les teneurs en EBP et Sb₂O₃ ont été réduites, passant respectivement de 19,4% à 15,8% et de 6,5% à 5,3% sans nuire ni aux propriétés FR, ni aux propriétés thermomécaniques des matériaux.

CHAPITRE 3

Ignifugation des matériaux PP renforcés Traitements de surface

Dans cette étude, des matériaux PP composites sont traités par des plasmas de gaz réactifs non polymérisables (type O₂, Ar ou mélange Ar/O₂) générés à basse pression (entre 50 et 500 mTorr) sous champ électromagnétique haute fréquence (13,56 MHz). Les essais préliminaires d'activation de surface concernent le traitement des matériaux composites à matrice PP renforcée talc ou CaCO₃ dont les propriétés de cœur ont été étudiées dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Pour les distinguer des formulations industrielles développées en interne par Schneider Electric, ces matériaux sont référencés « matériaux PERF ». Ils sont traités dans le réacteur dit « réacteur de laboratoire » dont les caractéristiques techniques seront détaillées dans le paragraphe II. L'objectif de ces essais préliminaires sera d'évaluer les effets d'un grand nombre de « paramètres plasma » comme la puissance de la décharge, le temps d'exposition au plasma ou la composition du plasma sur les propriétés d'énergie libre de surface des matériaux traités et d'adhérence d'une peinture ignifugeante base aqueuse déposée juste après traitement. L'énergie libre de surface sera déterminée par des mesures d'angle de contact (en mode statique). Cette technique, que nous présenterons dans le paragraphe II, nous permettra de caractériser les modifications induites sur les couches d'extrème surface des matériaux. L'adhérence de la couche de peinture appliquée sera évaluée au moyen d'un test de quadrillage dans le respect de la norme ASTM D 3359-02. Sur la base des résultats au test d'adhérence, nous avons sélectionné la composition « optimale » de gaz plasmagène pour le traitement des formulations industrielles développées par Schneider Electric. Ces matériaux référencés « matériaux Schneider » sont traités dans le réacteur dit « réacteur semi industriel » car sa configuration (volume de la chambre et géométrie) est adaptée au traitement simultané d'un nombre plus important de produits finis tels que des boîtiers électriques par exemple. L'évolution de la topographie de ces matériaux sera caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). Les modifications de leur composition chimique de surface seront caractérisées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

I. Introduction

Les matériaux polymères, en raison de leur très grande diversité, trouvent des applications nombreuses dans des domaines très variés. Citons, par exemple, les domaines de l'emballage, du textile, des revêtements, des composites, de la microélectronique, etc. Mais de plus en plus, les industriels exigent pour leurs applications, l'utilisation de matériaux multifonctionnels. Il peut s'agir de matériaux conservant d'excellentes caractéristiques physico-chimiques de masse, tout en possédant des propriétés de surface spécifiques comme un caractère hydrophile ou hydrophobe, une conductivité électrique de surface ou une cristallinité particulière. Ces besoins de performances élevées ont permis le développement de techniques de modification des propriétés de surface des matériaux polymères. Nous pouvons citer, par exemple, les techniques de traitement par plasma [lxxxvii,lxxxviii], par flammage [lxxxix,xc] ou par photoirradiation UV [xci,xcii], bombardement ionique, etc. Aujourd'hui, certaines d'entre elles comme les technologies plasma froid et flammage sont largement utilisées dans l'industrie.

I.1. Multimatériaux et interfaces

I.1.1. Concepts de surface et d'énergie de surface

Dans le langage usuel, la **surface** d'un matériau est sa frontière avec l'atmosphère ou tout milieu gazeux ou liquide. C'est la partie visible du matériau. En science des matériaux, la surface a une définition plus générale : c'est la frontière entre deux milieux homogènes. Une surface a une certaine épaisseur, qui correspond à un gradient de propriétés. Pour un polymère, suivant les propriétés envisagées, l'épaisseur peut varier, du nanomètre pour la couche contaminée à la dizaine de micromètres pour la morphologie cristalline.

Les propriétés de surface diffèrent de celles du volume. Cela est dû à la force thermodynamique qui conduit à ce que l'énergie de surface soit la plus faible possible. La région de surface est sujette aux forces intermoléculaires provenant seulement de dessous la surface. Cette inégalité d'interactions avec l'environnement moléculaire voisin conduit au concept d'énergie de surface ou énergie superficielle γ . Cette dernière est définie comme le travail dépensé pour créer une surface unitaire. Elle doit être distinguée de la tension de surface ou tension superficielle σ qui est reliée au changement de l'énergie libre d'Helmholtz dF^{σ} associé à une augmentation unitaire d'aire d Ω . La relation entre γ et σ est établie comme suit : l'énergie pour augmenter l'aire d'un solide isotrope de d Ω est $\gamma d\Omega$ et le travail requis doit être égal à l'accroissement de la surface totale Ω multipliée par σ :

$$\gamma.d\Omega = dF^{\sigma} = d(\Omega.\sigma)$$
 Eq. 27
où :

$$\gamma = \frac{\mathrm{d}(\Omega\sigma)}{\mathrm{d}\Omega}$$
 Eq. 28

Soit :

$$\gamma = \sigma + \Omega. \frac{d\sigma}{d\Omega}$$
 Eq. 29

Pour un liquide, chaque extension de la surface devra correspondre à un flux moléculaire des régions de volume sous-jacentes vers la surface, et cela sans changement de composition, ce qui entraîne que :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = 0$$

Ainsi, l'énergie de surface γ est égale à la tension de surface σ . En général pour un solide, l'énergie de surface n'est pas égale à la tension.

Les phénomènes d'adhésion conditionnent, pour une large part, les propriétés des multimatériaux (revêtements, adhésifs, complexes multicouches, matériaux composites...). La compréhension d'une interface nécessite la connaissance des deux surfaces avant le contact et donc le recours à des techniques d'analyse de surface telles que les spectroscopies d'électrons (AES : *« Auger Electrons Spectroscopy »* ou XPS : *« X ray Photoelectrons Spectroscopy »*) ou la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) et l'emploi de modèles décrivant l'adhésion entre deux matériaux. En effet, l'adhésion englobe un grand nombre de notions et de concepts différents, selon que l'on observe le phénomène sur le plan moléculaire ou macroscopique.

L'adhésion est définie comme l'ensemble des phénomènes physiques ou chimiques qui prennent naissance lorsque l'on met en contact deux surfaces. L'adhérence, quant à elle, traduit la force ou le travail à fournir à un système pour en séparer les deux constituants.

I.1.2. Principaux modèles théoriques de l'adhésion

De façon générale, on distingue le modèle d'adhésion mécanique (fin des années 20) des modèles d'adhésion spécifique qui recouvrent tous les phénomènes autres que l'ancrage mécanique pur. Parmi ces derniers, on distingue :

- la théorie de la diffusion,
- la théorie de l'adsorption thermomécanique (ou théorie du mouillage).

Mais il en existe d'autres que nous ne décrirons pas (modèle de l'adhésion électrique, modèle de l'adhésion chimique...).

I.1.2.1. Modèle de l'adhésion mécanique

Dans ce modèle, l'adhésion résulte d'un ancrage mécanique dans les pores et les aspérités du substrat. Un exemple d'application de ce modèle est la plastification de l'aluminium. Pour améliorer l'adhésion entre l'aluminium et un polymère, on anodise l'aluminium. L'oxyde formé par oxydation anodique est constitué d'un faisceau complet de cellules contenant chacune un pore. Lors du dépôt du polymère à l'état fondu, celui-ci pénètre par capillarité dans le faisceau de pores. La surface de contact entre les deux matériaux est fortement accrue, ce qui favorise une meilleure adhésion.

I.1.2.2. Modèle de l'adhésion par diffusion

Selon ce modèle, l'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules des plans superficiels se traduisant par la création d'une zone de transition appelée interphase ou interface épaisse. L'adhésion par interdiffusion repose sur deux critères fondamentaux :

• un critère thermodynamique : les macromolécules doivent être mutuellement solubles ou compatibles,

• un critère cinétique : les macromolécules doivent présenter une mobilité suffisante, d'où l'importance de la température.

Lorsque ces deux conditions sont réunies, on a interpénétration des chaînes macromoléculaires. La force nécessaire pour produire la rupture est proportionnelle d'une part au nombre de chaînes qui ont traversé l'interface et, d'autre part, à la profondeur moyenne de pénétration des macromolécules. Cette théorie est bien vérifiée dans le cas de l'adhésion de polymères compatibles par exemple.

I.1.2.3. Théorie de l'adsorption thermodynamique (mouillage)

Cette théorie, aussi appelée théorie du mouillage, a été initiée par Sharpe et Schonhorn [xciii,xciv]. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaisons chimiques de type *Van der Waals*), existant à l'interface. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et non dirigées. Elles ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. De ce fait, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un contact intime entre les deux surfaces. La formation d'un assemblage passant généralement par un contact liquide/solide (collage, peinture), le critère d'une bonne adhésion est essentiellement un critère de **mouillabilité**. Il s'agit d'une propriété extrêmement importante si on s'intéresse, par exemple, à l'élaboration des métaux et à leur mise en œuvre (brasage, soudage, galvanisation, traitements électrolytiques, fragilisation par les métaux liquides, adhésion métal/polymère et conséquences en collage, etc.). Elle permet aussi d'expliquer le rôle des liquides tensioactifs sur une surface. La mouillabilité est gouvernée par l'énergie de surface ou énergie

superficielle γ qui concerne toutes les interfaces : liquide/gaz, solide/gaz et solide/liquide. Dans le domaine des surfaces des matériaux, la dernière est particulièrement importante, puisqu'elle permet de comprendre une partie du comportement des matériaux solides en présence d'un liquide. Ce qui détermine le comportement d'un liquide vis-à-vis du mouillage d'un solide c'est-à-dire le fait de s'étaler complètement à la surface d'un matériau ou au contraire à former une goutte. Ceci traduit sa capacité à épouser la forme du solide au contact duquel on le place ; autrement dit, la possibilité de remplacer une surface (celle du solide, qui est sec au début de l'expérience) par deux (une entre le solide et le liquide, l'autre entre le liquide et l'air). Soit S le paramètre d'étalement qui compare les énergies superficielles du solide sec et du solide mouillé :

$$\mathbf{S} = \boldsymbol{\gamma}_{sv} - \boldsymbol{\gamma}_{sl} - \boldsymbol{\gamma}_{lv} \qquad \qquad \mathbf{Eq. 30}$$

où les indices renvoient aux phases en présence (solide s, liquide l et vapeur v). Le signe de S décide de ce qui se passe. Si S est positif, le solide a abaissé son énergie en étant mouillé $\gamma_{sl} + \gamma_{lv} < \gamma_{sv}$ et l'on parle de mouillage total. Dans le cas contraire (S < 0), le mouillage n'est que partiel et le liquide reste sous la forme d'une goutte.

Quand une goutte d'un liquide donné est déposée sur la surface d'un solide, elle s'étale et adopte une configuration d'équilibre. L'angle θ , dit **angle de contact**, résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide/liquide (γ_{sl}), liquide/vapeur (γ_{lv}) et solide/vapeur (γ_{sv}). Ces forces sont représentées sur la Figure 70.



Figure 70 : État d'équilibre d'une goutte de liquide posée sur un solide

Sharpe et Schonhorn ont établi leur modèle à partir de considérations thermodynamiques simples, basé en particulier sur les travaux de Zisman. D'après la théorie de Zisman, le critère de mouillabilité parfaite d'un solide de tension superficielle critique γ_c par un liquide de tension superficielle γ_1 est donné par la relation $\gamma_1 < \gamma_c$ qui est une extrapolation à un angle de contact nul entre le liquide et le solide. Le critère de mouillabilité peut être mieux défini en utilisant des grandeurs comme les composantes dispersives de l'énergie libre de surface relatives aux interactions dispersives de London et les composantes non dispersives relatives aux interactions de nature polaires (modèle d'Owens et Wendt [xcv]). Ainsi :

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma_1 (1 - \cos \theta) = 2 \left(\gamma_s^d \gamma_1^d \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_s^p \gamma_1^p \right)^{1/2}$$
 Eq. 32

A partir des tracés de $\frac{\gamma_1(1-\cos\theta)}{2(\gamma_1^d)^{1/2}}$ en fonction de $\left(\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}\right)^{1/2}$, on obtient $\gamma_s^d = b^2$ et $\gamma_s^p = a^2$

avec b, valeur de l'ordonnée à l'origine et a, valeur de la pente de la droite.

I.2. Traitements par plasma froid

Parmi toutes les techniques de traitement de surface, les techniques de traitement par plasma dit « froid » (ou hors équilibre thermodynamique) font parties de celles ayant le champ d'application le plus vaste de par la grande variété de gaz utilisables [lxxxvii]. L'argon (Ar), l'oxygène (O₂), l'azote (N_2) , l'ammoniac (NH_3) ou le difluor (F_2) sont parmi les plus couramment utilisés. La nature des gaz utilisés va permettre de conférer aux matériaux traités des propriétés de surface spécifiques pour des applications données. Citons par exemple la synthèse de fines couches macromoléculaires assistée par plasma [lxxxviii] (greffage ou dépôt), la fonctionnalisation de matériaux polymères ou le nettoyage de surface de matériaux polymères ou inorganiques. Les plasmas O2 pur ou en mélange avec un gaz inerte (Ar ou He par exemple) sont souvent utilisés pour la fonctionnalisation de surface de matériaux polymères inertes comme les polyoléfines par exemple. L'incorporation en surface de groupements oxygénés (alcool, cétone, éther, etc.) augmente l'énergie de surface (notamment la composante polaire) des matériaux et améliore leur hydrophilie. Au contraire, les plasmas générés à partir de gaz contenant du fluor (comme F2 ou CF4 par exemple) diminuent l'énergie de surface des matériaux traités. Les plasmas de gaz inertes sont utilisés pour créer une forte réticulation des premières couches de surface d'un matériau. Après avoir défini ce qu'est un plasma et différencié les différents types de plasmas artificiels, nous ferons une description détaillée des traitements par plasma basse pression (plasma froid). Enfin, nous présenterons quelques applications de ces traitements à la modification des propriétés de surface de matériaux polymères.

I.2.1. Plasmas : généralités

Le terme « plasma », appelé également « quatrième état de la matière », fut introduit pour la première fois par Irving Langmuir (1881-1957) pour expliquer le comportement d'un gaz dans une décharge électrique qui s'apparente visuellement au plasma sanguin [xcvi]. Un plasma est un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules neutres (molécules et atomes) et chargées (ions et électrons) en proportion telle que le milieu est globalement neutre.

Pour générer un plasma artificiellement, il faut apporter à une quantité de matière une quantité d'énergie suffisante à l'ionisation d'atomes ou de molécules. Cette source d'énergie peut être de type mécanique (compression adiabatique), thermique, chimique (flammes), radiative (radiations électromagnétiques suffisamment énergétique, faisceau d'électrons), nucléaire ou électrique (arcs, corona) ou une combinaison de plusieurs de ces types d'énergie. Les plasmas utilisés dans l'industrie sont des plasmas artificiels et sont classés en deux catégories (cf. Figure 71) en fonction d'un paramètre α appelé taux d'ionisation défini par :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} = \frac{Zn_i}{Zn_i + n_n}$$
 Eq. 33

avec : n_e : densité électronique

- n_i : densité ionique
- n_n : densité des espèces neutres
- Z : état d'ionisation



* : courant continu, ** : courant alternatif

Figure 71 : Classification des plasmas artificiels

Les **plasmas hors équilibre** généralement appelés **plasmas froids** (rencontrés dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de « *non equilibrium plasmas* ») sont caractérisés par des taux d'ionisation faibles, compris entre 10^{-4} et 10^{-1} . On distingue dans la littérature les plasmas froids générés à basse pression (vide partiel, P < P_{atm}) des plasmas froids générés à pression atmosphérique (respectivement « *low pressure non equilibrium plasma* » et « *atmospheric non equilibrium plasma* »). L'utilisation des techniques mettant en œuvre des décharges générées à pression atmosphérique (appelées également décharges partielles ou « *Partial Discharges (PDs)* ») représente une alternative intéressante aux techniques classiques qui nécessitent des installations de mise sous vide souvent complexes et très coûteuses. En raison de la grande diversité de configuration d'électrodes, de géométrie de réacteurs, de nature et dimensions des matériaux diélectriques qui séparent les électrodes, ces décharges sont des phénomènes très complexes. Au niveau des procédés relevant des PDs, les plus connus sont les décharges à barrière diélectrique et les décharges corona [xcvii,xcviii]

rencontrées respectivement dans la littérature anglo-saxonne sous les noms de « *Dielectric-Barrier Discharges (DBD)* » et « *Corona Discharges (CD)* ».

Les **plasmas thermiques** ou **plasmas chauds** [xcix,c,ci] sont extrêmement énergétiques et par conséquent utilisés le plus souvent pour traiter des matériaux inorganiques très stables thermiquement (métaux, oxydes métalliques, etc.). Le degré d'ionisation est proche de 1. On peut citer les arcs électriques et les torches à plasma (ou « *plasma jets* ») par exemple.

Les arcs électriques sont caractérisés par une différence de potentiel faible entre les électrodes (20 - 30V) et des densités de courant élevées $(1 - 10^5 \text{ A})$ à faible ou haute pression. Les valeurs de courant et de tension dépendent de la distance entre les électrodes et du matériau constituant les électrodes.

Dans les torches à plasma dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 72, l'arc électrique est confiné dans une cavité cylindrique réduite. Un flux de gaz permet l'écoulement du plasma dans une tuyère au design spécifique. La cathode conique (2) est placée à l'intérieur de l'anode cylindrique (3). Le gaz inerte ou réactif ou leur mélange traverse les espaces situés entre les électrodes pour être « instantanément » ionisé. Des orifices d'alimentation (4) en matériaux poudreux situés sur la tuyère permettent leur injection dans le jet de plasma (6). En général, les torches à plasma sont équipées d'un système de refroidissement adapté (à circulation d'eau par exemple). La température à l'intérieur du plasma peut atteindre jusqu'à 15000 K. A son contact, les poudres à déposer sont immédiatement fondues sous forme de gouttelettes et sont projetées sur une cible (substrat) et forment un dépôt très dense. Les paramètres expérimentaux qui permettent de contrôler la nature, la qualité (homogénéité) et l'épaisseur des dépôts sont la nature et la pression du gaz plasmagène, la nature et la taille des poudres à déposer ainsi que la géométrie des orifices d'alimentation.



Figure 72 : Schéma d'une torche à plasma

Les principales applications des torches à plasma concernent la synthèse de produits tels que SiC, Si_3N_4 , acétylène, etc., la fusion (affinage de métaux, d'alliages, fusion réactive, etc.) et le dépôt (mise en œuvre de structures composites métalliques, de composites métal/céramique, d'oxydes superconducteurs, etc.).

I.2.2. Les plasmas hors équilibre ou plasmas froid

I.2.2.1. Définition

Les plasmas froids basse pression sont générés dans une enceinte confinée placée sous vide plus ou moins poussé au sein de laquelle un gaz plasmagène est introduit puis soumis à une décharge électrique contrôlée [cii,ciii,civ]. Cette décharge peut s'obtenir entre deux électrodes conductrices reliées à un générateur de courant continu (« *DC glow discharges* ») ou sous champ électromagnétiques basses fréquences («*Low frequency AC discharges* ») ou hautes fréquences (« *high frequency plasmas* ») avec ou sans électrode.

Les plasmas de décharge DC sont générés dans une gamme de pression allant de 10^{-2} à 10^2 Torr entre deux électrodes conductrices reliées à un générateur de puissance. Les tensions appliquées aux électrodes sont généralement comprises entre 10^2 et 10^3 V. La plupart des réacteurs sont constitués de tubes cylindriques en verre au bout desquels sont fixées les électrodes. La décharge est initiée lorsque les électrons libres sont accélérés par un champ électrique pour les amener au moyen de mécanismes collisionnels inélastiques à des niveaux d'énergie auxquels ont lieu les phénomènes d'ionisation et d'excitation. Ces mécanismes collisionnels inélastiques se produisent au-delà d'une valeur de tension notée V_T appelée tension de claquage (ou *« breakdown potential »*). La valeur de V_T dépend de paramètres expérimentaux que sont la nature et la pression du gaz injecté et la distance séparant les deux électrodes :

$$V_{\rm T} = \frac{C_1(\rm pd)}{C_2 + \ln(\rm pd)}$$
 Eq. 34

avec : C_1 et C_2 : constantes relatives à la nature du gaz

p : pression de gaz

d : distance entre les électrodes

Pour la plupart des gaz, la tension de claquage minimale est comprise entre 100 et 500 V, ce qui correspond à des valeurs du facteur pd comprises entre 0,1 et 10 Torr.cm.

Les plasmas de décharge hautes fréquences sont générés dans une gamme de pression allant de 10^{-2} à 5.10^{-1} Torr. Le principal avantage de ce type de décharges sur les décharges DC est la meilleure homogénéité spatiale du plasma. Le schéma de la Figure 73 présente les principaux éléments constitutifs d'un réacteur à plasma de décharge rf : la chambre de traitement (1) à l'intérieure de laquelle est placé le système d'électrodes (2) qui crée la décharge, un groupe de pompage afin d'être dans des conditions de vide moyen (de 10^{-3} à 1 Torr), des arrivées de gaz (3) dans la chambre de traitement équipées d'instruments de mesure et de régulation (régulateurs de débit massique associées

aux électrovannes de commande) et un générateur rf relié à sa boîte d'accord (appelée également adaptateur d'impédance) pour minimiser les pertes de puissance.



Figure 73 : Schéma d'un réacteur de plasma rf (radiofréquences) à électrodes plates parallèles

Le choix des fréquences d'excitation est limité par l'interdiction d'utilisation de fréquences militaires. Les générateurs industriels mais également ceux utilisés au sein des laboratoires de recherche ou dans le domaine médical, fonctionnent à des fréquences bien déterminées : dans la gamme allant des radiofréquences aux micro-ondes, seules les fréquences **ISM (Industrial Scientific Medical)** sont autorisées par la législation européenne [cv] : 13,56 - 27,12 - 40,68 MHz en rf et 0,433 - 0,915 et 2,45 GHz dans la gamme des MW (micro-ondes) selon la norme EN 55011:2007.

I.2.2.2. Paramètres physiques

En plus du taux d'ionisation, d'autres paramètres physiques permettent de caractériser les plasmas. Il s'agit, par exemple, du libre parcours moyen des particules (λ), de la longueur de Debye (λ_D), de la température du plasma et de la distribution énergétique des électrons.

Le **libre parcours moyen** (λ) est la distance parcourue par une particule (électron, ion, neutre) entre deux collisions. En raison de la nature statistique des collisions, il suit une loi de distribution spécifique. Il peut généralement être décrit par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{1}{\pi (r_1 + r_2)^{1/2} \times N}$$
 Eq. 35

avec : r_1 et r_2 : rayons des particules en collision

N : densité de particules (unité : cm^{-3})

La neutralité électrique des plasmas est seulement vraie de façon macroscopique. Le champ électrique de chaque particule interagit avec les charges électriques des particules avoisinantes. La distance après laquelle le potentiel d'une particule est « masqué » par les charges des particules autour est appelée la

longueur de Debye (λ_D). Cette longueur définie le volume (la sphère de Debye) dans laquelle la règle de neutralité peut être violée. Ce paramètre peut être généralement approximé par l'équation suivante :

$$\lambda_{\rm D} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_{\rm e}}{n_{\rm e} e^2}}$$
 Eq. 36

Avec : ε_0 : permittivité du vide

- k : constante de Boltzmann
- T_e : température électronique
- n_e : densité électronique
- e : charge d'un électron

Un gaz ionisé sera considéré comme un plasma si et seulement si sa longueur de Debye est beaucoup plus petite que les dimensions physiques du plasma et si le nombre de particules dans la sphère de Debye est plus grand que l'unité. Typiquement, la longueur de Debye d'un plasma généré à une pression de 300 mTorr est autour de 1 mm et le nombre d'électrons dans la sphère de Debye varie entre 10^4 et 10^7 électrons.

La température d'un plasma est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Les plasmas froids sont caractérisés par un écart d'énergie important entre les différentes espèces activées présentes (ions, électrons,...). Étant donné la différence de masse qui existe entre les électrons et les espèces lourdes (ions et neutres), ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes chacun dans son propre équilibre thermodynamique, d'où la désignation des plasmas froids sous le nom de plasmas hors équilibre. Il faut donc distinguer la température des électrons (T_e : température électronique), la température des ions (T_i : température ionique) et la température des neutres (T_n). Par exemple, dans un plasma froid basse pression obtenu par décharges rf (radiofréquences), les électrons sont à une température très élevée (1 – 10 eV) alors que les ions et les particules neutres restent à des températures proche de l'ambiante (~ 300 – 500 K) [cvi]. Les plasmas froids sont donc adaptés au traitement de matériaux thermosensibles tels que les polymères. La température électronique est souvent considérée la plus importante pour déterminer et démontrer les phénomènes dans le plasma puisqu'ils sont les agents les plus actifs pour l'ionisation du gaz et la création de radicaux.

La **distribution énergétique des électrons** dans un plasma basse pression suit très souvent le modèle établi par Druyvesteyn (cf. Figure 74) dans lequel on considère que la température des électrons est beaucoup plus élevée que celle des ions et où l'on suppose que les transferts énergétiques sont dus uniquement aux collisions élastiques.



Figure 74 : Loi de distribution de l'énergie des électrons dans un plasma basse pression modèle de Druyvesteyn (énergie moyenne des électrons : 3 eV)

On peut noter que la majorité des électrons possède une énergie comprise entre 2 et 5 eV. Ces valeurs d'énergie sont suffisantes pour dissocier la plupart des liaisons chimiques des structures organiques et créer des espèces radicalaires libres capables de se réorganiser en structures macromoléculaires (cf. Tableau 66). Des énergies plus élevées sont requises pour dissocier les liaisons insaturées (type C=C, C=C, etc.). Cela explique pourquoi les structures macromoléculaires générées par plasma sont le plus souvent des architectures ramifiées ou réticulées.

Energie de liaison		Enthalpie de formation de radicaux		
Espèces	Energie (eV)	Espèces	Energie (eV)	
С–Н	3,3	·CH·	6,1	
C–N	7,8	CH ₂ :	4,4	
C–Cl	4,0	CH ₃ ·	1,5	
C–F	5,7	HC=C·	5,8	
C=O	11,2	HC–CH ₂ ·	3,1	
C–C	6,3	NH:	3,6	
C=C	7,6	:Si:	4,7	
C≡C	10,0	·SiCl·	2,0	
CH ₃ –H	4,5	SiCl ₂ :	-1,7	
C ₂ H ₅ -H	4,3	SiCl ₃ ·	-3,3	
CH ₂ CH–H	4,8	C ₆ H ₅ ·	3,4	
Source: Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Ed., CRC Press.				

Tableau 66 : Energies de liaison et enthalpies de formation de radicaux libres

I.2.2.3. Interactions plasma/surface

Les processus dans un plasma froid mettent en jeu des mécanismes réactionnels se produisant en phase gaz (dans le plasma) et en phase condensée, à la surface du matériau cible mais aussi à la surface des parois du réacteur. En phase gaz, les principales réactions induites par impact électronique sont rassemblées dans le Tableau 67.

Tableau 67 : Réactions issues de la collision entre électrons et molécules de gaz

Processus	Réaction
Excitation (rotationnelle, vibrationnelle, électronique)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$
Ionisation	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
Ionisation dissociative	$e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A^\bullet + 2e^-$
Fragmentation (dissociation)	$e^- + A_2 \rightarrow 2A^\bullet + e^-$

Parmi ces réactions, l'excitation par impact électronique est importante car les seuils énergétiques se situent en dessous des seuils d'ionisation. La relaxation des molécules ou atomes de leur état excité à leur état fondamental provoque l'émission de photons dans un large domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain qui signe souvent l'existence d'un plasma.

A la surface du substrat constamment bombardée par les espèces activées du plasma, se développent des processus de recombinaison/déposition (fonctionnalisation, greffage, dépôt) et des processus destructifs (ablation) qui rentrent en compétition.

- Modification de surface

En raison de la réactivité élevée des espèces contenues dans un plasma, les réactions permettant une fonctionnalisation de surface des polymères même les plus inertes sont possibles. Ces mécanismes ont lieu avec des plasmas de gaz non polymérisables. Les fragments moléculaires actifs générés en phase plasma viennent se « fixer » dans la structure du substrat [cvii,cviii]. Le Tableau 68 liste les principaux groupes fonctionnels greffés à la surface de matériaux polymères en fonction de la nature du gaz utilisé.

Tableau 68 : Liste des groupes fonctionnels couramment greffés

Gaz utilisé Groupes fonctionnels greffés	
Gazinartas (Ar. Ha. ata.)	OH, C=O, C–O–C, CHO, COOH, C–O–OH, CO ₃ , C=C
Gaz mertes (Ar, He, etc.)	(via des réactions post-plasmas)
N ₂ , N ₂ /H ₂ , NH ₃	NH_2 , $CONH_2$, $C=N$, $C=NH$, $C=C$
O ₂ , H ₂ O, O ₂ /O ₃ , O ₂ /H ₂ O ₂	OH, C=O, C–O–C, CHO, COOH, C–O–OH, CO ₃ , C=C

Avec les plasmas de gaz inerte comme Ar ou He, des mécanismes de recombinaison entre les groupements activés à la surface du substrat aboutissent à une réticulation des couches de surface (rencontré dans la littérature sous la dénomination de *« CASING »*). Les processus de fonctionnalisation avec ce type de gaz mettent en jeu des mécanismes de recombinaison entre les radicaux créés à la surface du substrat et les espèces activées de l'oxygène présent initialement dans le réacteur (essentiellement sous forme de molécules d'eau adsorbées aux parois). Mais surtout, ces mécanismes de recombinaison se déroulent lors de la remise à l'air des échantillons, c'est-à-dire une fois la décharge coupée [cix,cx].

Les groupes amine (NH₂), amide (CONH₂), nitrile (C=N) et imine (C=NH) sont les principaux groupes fonctionnels greffés via des plasmas de N₂, N₂/H₂ ou NH₃ [cxi,cxii]. Ces groupes polaires sont très réactifs et peuvent être utilisés pour améliorer l'adhérence, la mouillabilité, l'imprimabilité et la biocompatibilité des surfaces de polymères [lxxxviii].

Pour greffer des fonctionnalités carbonyle (C=O ou CHO) ou hydroxyle (OH), les gaz appropriés sont O_2 , H_2O , O_2/O_3 et O_2/H_2O_2 . Les groupes OH, COOH et CHO ne peuvent être créés par le simple attachement d'atomes ou de molécules d'oxygène. La présence de l'hydrogène est nécessaire. Durant le traitement par plasma, l'hydrogène est produit par la déshydrogénation de macromolécules dans le polymère ou inséré directement dans la décharge.

- Synthèse et dépôt de revêtements assistés par plasma froid

Cela implique la dissociation d'un matériau de départ en fragments moléculaires activés (neutres ou chargés). Ces fragments se recombinent en structures macromoléculaires à la surface d'un substrat qui peut être placé dans la zone de décharge (c'est-à-dire au cœur du plasma) ou en dehors de la zone de décharge, dans la zone appelée zone de post-décharge. Lorsque les matériaux de départ sont des monomères, au sens classique du terme, les processus de recombinaison sont plus complexes en raison du développement simultané des mécanismes de polymérisation conventionnels et des mécanismes de recombinaison particuliers mettant en jeu les fragments moléculaires activés par plasma. Dans ce cas, les structures qui en résultent sont complexes et difficilement identifiables. Cependant, l'avantage de l'utilisation de monomères conventionnels présentant des fonctionnalités spécifiques est la conservation de ces fonctionnalités à la surface du substrat traité.

- Ablation (ou «etching»)

Avec des espèces actives très énergétiques, les processus ablatifs supplantent les mécanismes de déposition et de fonctionnalisation. C'est le cas des plasmas générés avec O_2 qui sont généralement utilisés pour des applications nécessitant une décontamination de surface de matériaux (retrait d'oligomères, d'antioxydants, d'agents de démoulage, etc.). En fonction de la nature du gaz

plasmagène, des mécanismes ablatifs inertes (pulvérisation) et/ou réactifs (création de fragments moléculaires oxydés volatils) se développent à la surface du substrat [cxiii]. Ces mécanismes sont très importants d'un point de vue pratique, car ils permettent la création de morphologies de surface spécifiques en « s'attaquant » aux composants de nature proche de celle du matériau polymère traité. Citons par exemple, l'ablation sélective de régions amorphes dans les polymères semicristallins.

I.2.3. Quelques applications des plasmas basse pression

I.2.3.1. Fonctionnalisation de surface de matériaux polymères

Comme indiqué dans le Tableau 69, les techniques mettant en œuvre des plasmas de gaz non polymérisables générés à basse pression sont utilisées principalement pour améliorer les propriétés de **mouillabilité** et **d'adhésion** de polymères inertes comme les polyoléfines [cxiv-cxvii], mais aussi de polymères présentant un caractère polaire insuffisant comme le PC [cxvii,cxviii] ou le PET [cxix,cxx]. Les utilisations plus marginales de ces techniques visent, par exemple, la **diminution de la résistivité électrique** de matériaux PP [cxxi] ou la **modification des propriétés filtrantes de membranes** en PDMS [cxxii]. Les configurations de réacteurs (volume de la chambre de traitement, nature des matériaux de confinement du plasma) et les pressions de gaz sont présentées à titre indicatif.

Substrat	Propriétés Technologie plas		Gaz	Réf.		
Mouillabilité – a	dhésion					
РР	 mouillabilité adhesion PP/peinture 	décharge AC basse fréquence (50 Hz)	Air industriel	[cxiv]		
PP non chargé PP chargé talc	adhésion polymère/polymère (composite stratifié)	décharge rf ou MW	O ₂ , N ₂ , Ar	[cxv,cxvi]		
PP/PC	adhésion polymère/métal	décharge rf	O ₂ , N ₂ et NH ₃	[cxvii]		
PC	adhésion	décharge MW	Ar	[cxviii]		
PET	mouillabilité / adhésion	décharge rf	Ar	[cxix,cxx]		
Propriétés électr	Propriétés électriques					
РР	conductivité électrique	Réacteur ECR* (MW) Substrat polarisé (rf)	Gaz nobles (Ar, Ne, He)	[cxxi]		
Perméabilité						
PDMS	perméabilité aux solvants	décharge rf	Ar, Ar/H ₂ et Ar/O ₂	[cxxii]		

Tableau 69 : Quelques applications des traitements par plasma basse pression

* : réacteur type ECR (« Electron Cyclotron Resonance »)

Carrino et al. [cxiv] ont étudié l'influence de la tension appliquée entre les électrodes d'un réacteur plasma fonctionnant à basse fréquence (50 Hz) sur l'évolution de la mouillabilité et des propriétés adhésives de plaques de PP. La mouillabilité est caractérisée par des mesures d'angle de contact à l'eau (θ_{eau}). Les propriétés adhésives des plaques de PP sont caractérisées par mesure de l'adhérence

d'une couche de peinture base aqueuse. Les conditions opératoires des traitements plasma sont reportées dans le Tableau 70.

Substrat	Plaques de PP	
Type de décharge	décharge AC basse fréquence (50 Hz)	
Paramètres plasma	gaz : air P_{Air} : ~ 1000 Pa <u>Paramètres variables</u> - tension : 10, 20 et 30 kV - débit air : 20,40 et 60 dm ³ /h - temps de traitement : 30, 75 et 120 s	

Tableau 70 : Traitements réalisés par Carrino et al. [cxiv]

Une réduction maximale de 30 % de θ_{eau} est obtenue. Globalement, l'étude n'a pas permis d'établir une corrélation directe entre mouillabilité et adhésion. Quelles que soient les conditions de traitement, les propriétés adhésives du PP sont fortement améliorées par rapport à la référence non traitée. Les résultats de l'étude indiquent qu'une augmentation de la tension entraîne une augmentation de la mouillabilité du PP. Les densités d'espèces activées dans le plasma (ions et électrons notamment) sont proportionnelles à la valeur de la tension appliquée entre les électrodes. Par conséquent, une augmentation de la tension entraîne une augmentation de la fréquence des processus liés aux transferts énergétiques issus des collisions entre les espèces activées et la surface du PP.

En ce qui concerne les effets d'interaction tension/débit de gaz, une augmentation du débit d'air pour des tensions inférieures ou égales à 20 kV entraîne une baisse de la mouillabilité du PP. Au contraire, pour une tension égale à 30 kV, l'augmentation du débit d'air entraîne une augmentation de la mouillabilité. Selon les auteurs, à 30 kV, l'influence de l'impédance de l'air est négligeable et l'augmentation du débit d'air entraîne une augmentation du nombre d'espèces réactives. Pour des valeurs de tension plus faibles, l'influence de l'impédance de l'air n'est plus négligeable et l'augmentation du débit entraîne une baisse du nombre d'espèces activées dans le plasma.

Pour la fabrication de composites stratifiés polymère/polymère, les opérations de collage à l'aide d'un adhésif nécessitent le plus souvent une ou plusieurs opérations d'activation de la surface des polymères au contact de l'adhésif. Les techniques les plus répandues sont réalisées à l'aide de produits chimiques (primaires d'adhésion, solvants, solutions acides, etc.). L'objectif des travaux menés par Mühlan et Nowack [cxv, cxvi] est d'évaluer les performances de traitements d'activation de surface par plasma froid pour les substituer à l'utilisation d'un primaire d'adhésion. L'adhésif utilisé est un cyanoacrylate (CA) qui durcit à température ambiante. L'activation chimique consiste à nettoyer les deux surfaces à coller avec un primaire d'adhésion (mélange éthanol/acétate d'éthyle) puis à déposer le CA. La composante polaire de l'énergie libre de surface γ_s^p est calculée par des mesures d'angle de contact avec deux liquides, l'un polaire, l'autre apolaire. L'adhérence des composites est mesurée en soumettant les éprouvettes collées l'une à l'autre, à des tests de traction où on mesure la force

nécessaire au délaminage des éprouvettes. Cette force est définie comme la résistance au délaminage des composites. Les conditions opératoires des traitements plasma sont reportées dans le Tableau 71.

Substrat	 Assemblage laminaire de 3 à 4 films de PP renforcé talc Plaques de PP non renforcé 		
Type de décharge	Décharge rf Décharge MW :		
Paramàtros plasma	$gaz : O_2, N_2, Ar$ $P_{gaz} : de 0,1 a 0,3 mbar$		
i urumetres prasma	P : de 50 à 100 W t : de 10 à 120 s	P : de 100 à 400 W t : de 60 à 300 s	

Tableau 71 : Traitements réalisés par Mühlan et Nowack [cxv,cxvi]

Pour les structures composites constituées de plusieurs couches de films de PP renforcé talc, γ_s^{p} passe de 5,8 mN.m⁻¹ pour les pièces non traitées à 44,6 mN.m⁻¹ pour les pièces traitées par un plasma MW O₂ (200W - 0,2 mbar - temps inconnu). On note l'absence de corrélation directe entre les propriétés adhésives des surfaces traitées et les mesures de γ_s^{p} . En effet, la résistance au délaminage passe par un maximum correspondant à une valeur de γ_s^{p} égale à 28,9 mN.m⁻¹ obtenue pour un temps de traitement de 180 s. L'adhérence des structures composites composées de deux éprouvettes traitées plasma est suffisante pour l'application visée. Néanmoins, elle est inférieure à celle des structures composites utilisant un primaire d'adhésion. Pour les plaques de PP non chargées, les traitements par plasma MW sont inefficaces. Seuls les plasmas rf utilisant O₂ ou N₂ améliorent l'adhérence des composites. Comme pour les films de PP renforcé talc, l'application d'un primaire d'adhésion constitue la technique la plus efficace pour améliorer l'adhérence du matériau composite. L'interface polymère/adhésif après délaminage des éprouvettes de PP renforcé est observée au microscope électronique à balayage (MEB). La microstructure indique une adhésion beaucoup plus forte entre les renforts et l'adhésif qu'entre la matrice polymère et l'adhésif. Les déchirures sont initiées et se propagent dans les zones du matériau où la teneur en talc est faible.

La **durabilité** ou la **pérennité** des traitements d'activation de surface (chimique ou physique) est un paramètre important au niveau industriel. En effet, il est souvent nécessaire de pouvoir stocker les éprouvettes prétraitées avant application du revêtement (adhésif ou autre) tout en conservant les propriétés adhésives obtenues juste après traitement. Une étude comparative de deux traitements (plasma MW O₂ et primaire d'adhésion) est réalisée sur des éprouvettes traitées puis stockées jusqu'à 12 semaines [cxvi]. Les éprouvettes traitées par plasma présentent une meilleure conservation de leurs propriétés adhésives. Les valeurs de résistance au délaminage des composites sont maintenues à une semaine. Avec l'utilisation du primaire d'adhésion, on enregistre au contraire une baisse de 80 % de la résistance au délaminage.

Gupta et al. [cxix] ont étudié l'influence de deux paramètres que sont le temps de traitement et la puissance d'une décharge rf Ar sur l'évolution de la mouillabilité de films de PET. Les conditions opératoires des traitements plasma sont reportées dans le Tableau 72.

Substrat	Films de PET (Polyéthylène Téréphtalate)	
Type de décharge	Décharge rf (13,56 MHz) capacitive	
	Réacteur en verre	
Caractéristiques du réacteur	Electrodes cylindriques distantes de 43 mm Echantillon fixé sur une des électrodes	
	Gaz :Ar	
	P _{base} : ~ 4 mTorr (vide limite)	
Paramètres plasma	P _{Ar} : ~ 300 mTorr	
	P:40 ou 80 W	
	Temps de traitement : variable de10 à 1200 s	

Tableau 72 : Traitements réalisés par Gupta et al. [cxix]

L'angle de contact à l'eau passe de 80° pour le film de PET non traité à 34° pour un film exposé à la décharge pendant 40 s., ce qui témoigne d'une amélioration de la mouillabilité des films de PET. Pour des temps de traitements supérieurs à 40 s, les mesures d'angle de contact se stabilisent autour de 34°. L'augmentation de la puissance de la décharge de 40 à 80 W n'a pas d'influence sur la mouillabilité des surfaces de PET. Les spectres FTIR-ATR réalisés sur les films de PET traités plasma montrent une augmentation du pic à 3340 cm⁻¹ caractéristique de la vibration des groupements hydroxyles terminaux ainsi que des bandes d'absorption plus larges entre 3500 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ et entre 3600 cm⁻¹ et 3700 cm⁻¹ attribuées aux liaisons hydrogène entre groupements hydroxyles. Les auteurs reportent l'évolution du rapport R défini comme le rapport de l'absorbance du pic à 3340 cm⁻¹ sur l'absorbance du pic à 2970 cm⁻¹ caractéristique de la vibration des groupements C-H. On note une augmentation continue de R qui passe de 0,46 pour le PET vierge à 0,58 pour le PET traité pendant 100 s. Ce rapport mesure le degré de fonctionnalisation du matériau. Le fait qu'il augmente de façon continue, même pour des matériaux traités pendant plus de 40 s, alors que les angles de contact sont stabilisés, indique que la fonctionnalisation ne se limite plus aux couches extrêmes des matériaux mais intervient dans des couches plus profondes et cet enrichissement en groupements polaires n'est plus détectable par des mesures d'angle de contact. L'enrichissement en espèces oxydées est vérifié par les analyses XPS qui montrent une augmentation du rapport atomique O/C qui passe de 0,43 pour le PET vierge à 0,66 pour un film de PET traité pendant 100 s.

Collaud Coen et al. [cxxi] ont traité des plaques de PP par des plasmas de gaz réactifs (O₂, N₂ et H₂) et des plasmas de gaz neutres (Ar, Ne, He) afin de diminuer la résistivité électrique de ce matériau. Les plasmas sont générés dans un réacteur type ECR (*« Electron Cyclotron Resonance »*) fonctionnant avec un générateur MW. Ce type de procédé diffère des procédés de décharge classiques par des densités de particules excitées plus élevées à basse pression. Les modifications de la composition

chimique de surface des matériaux traités sont caractérisées *in situ* par XPS. La méthode dite « méthode des 4 pointes » est utilisée pour déterminer la résistance électrique à la surface des plaques. A partir des mesures de tension V et intensité de courant I, ils calculent la résistance électrique R qui est égale au rapport V/I. Les conditions opératoires des traitements plasma sont reportées dans le Tableau 73.

Substrat	Plaques de PP
Type de décharge	Décharge MW (2,45 GHz)
Caractéristiques du réacteur	Réacteur type ECR Substrat polarisé (13,56 MHz) - V _{rf} entre 0 et -200 V
Paramètres plasma	Gaz : He, Ne, Ar (gaz neutres) - H ₂ , N ₂ , O ₂ (gaz réactifs) $P_{base} : 5.10^{-6} Pa$ $P_{gaz} de 0,04 à 0,5 Pa$

Tableau 73 : Traitements réalisés par Collaud Coen et al. [cxxi]

Les plasmas de gaz réactif n'ont pas d'influence sur les valeurs de R des matériaux PP qui restent à des valeurs supérieures à $10^{16} \Omega$ comme indiqué dans le Tableau 74.

Substrat		$\mathbf{R}_{\min}\left(\Omega ight)$	E _{ions} (eV)	Temps de traitement (min)
PP non traité		>10 ¹⁶	_	_
	N ₂	>10 ¹⁶	0 - 200	0 - 5
traité plasma gaz réactifs	O ₂	>10 ¹⁶	0 - 200	0 - 5
gul reactility	H ₂	>10 ¹⁶	0 - 200	0 - 5
traité plasma gaz neutres	He	2.10^{7}	150	0,5
	Ne	10^{10}	220	2
	Ar	10^{10}	230	2
Bombardement ions Ar ⁺		2.10^{8}	2700	20

Tableau 74 : Valeurs de R minimales obtenues en fonction des différents traitements

Les plasmas de gaz réactif induisent à la fois des phénomènes de déshydrogénation associés aux mécanismes de scissions de chaînes et de réticulation mais favorisent surtout l'incorporation de nouvelles fonctionnalités.

Seuls les plasmas de gaz neutre entraînent une diminution de R. Les plasmas He aboutissent aux valeurs de R les plus faibles. Les scissions de chaînes favorisent au contraire la formation de liaisons C–C. Les auteurs de l'étude parlent d'un phénomène de graphitisation qui se rapporte à la densification des liaisons C–C. On parle également de réticulation des couches de surface qui explique la diminution de la résistance R. L'influence sur l'évolution de R de deux paramètres expérimentaux que sont la dose ionique et l'énergie des ions est également étudiée. La dose ionique exprimée en ions.cm⁻² est relative à la quantité d'espèces ioniques par unité de surface frappant le matériau cible. L'énergie des ions est déterminée indirectement au travers du potentiel V_{rf} appliqué au substrat. Une

augmentation de la dose ionique entraîne une baisse de R jusqu'à une valeur limite qui dépend de la nature du gaz. Le plasma He semble être le plus efficace car la valeur minimale de R est atteinte avec une dose 10 fois plus faible que pour les plasmas Ar et Ne. Une augmentation de l'énergie des ions associée à une augmentation de V_{rf} entraîne également une baisse de R.

Les différences de R enregistrées entre les plasmas He, Ne et Ar, alors que les paramètres expérimentaux sont similaires, s'expliquent selon les auteurs par un transfert énergétique plus efficace avec les espèces légères.

Aerts et al. [cxxii] ont étudié l'influence de la composition de plasmas créés par décharge rf sur la rétention de trois colorants de masses moléculaires très proches, à la surface de membranes en polydiméthylsiloxane (PDMS). Ils ont également étudié l'influence de ces traitements sur la perméabilité de trois solvants (polaires : isopropanol et méthanol ; apolaire : diéthyléther). Trois gaz plasmagènes sont testés : Ar, Ar/H₂ et Ar/O₂. Les modifications de surface des membranes traitées sont caractérisées par des mesures d'énergie de surface et par XPS. Les propriétés filtrantes des membranes au contact des colorants en solution dans l'isopropanol sont évaluées par des mesures de perméabilité (unité : g.h⁻¹.cm⁻².N⁻¹) effectuées dans une cellule de filtration mise sous pression. Après essais, les membranes colorées sont caractérisées par spectroscopie UV/visible. Les mesures d'absorbance des membranes aux longueurs d'onde caractéristiques de chaque colorant permet de déterminer le taux de rétention de la membrane pour un colorant donné (unité : %).

Substrat	Membranes en PDMS $ \begin{array}{c} \begin{pmatrix} R \\ Si - O \\ R \end{pmatrix}_{n} \\ \end{pmatrix}_{n} $
Type de décharge	Décharge rf (13,56 MHz) inductive
Caractéristiques du réacteur	Réacteur cylindrique (diam. = 33 cm - hauteur = 27 cm) Substrat fixé sur une des électrodes
Paramètres plasma	Gaz : Ar 10 sccm - Ar/H ₂ 10/10 sccm - Ar/O ₂ 10/10 sccm P = 50 - 100 - 150 W t = 1 min.

Tableau 75 : Traitements réalisés par Aerts et al. [cxxii]

La diffusion des colorants au travers d'une membrane est fortement influencée par l'affinité entre le matériau filtrant et le composé à filtrer. Les membranes non traitées dont les couches de surface présentent un caractère hydrophobe très marqué retiennent préférentiellement les colorants chargés (taux de rétention proches de 95 %) alors que pour le colorant non chargé, le taux de rétention n'excède pas 30 %. Ce dernier a une affinité beaucoup plus forte avec la membrane et y pénètre plus profondément. Les membranes traitées présentent un caractère hydrophile très marqué caractérisé par une plus forte composante polaire de l'énergie de surface et une composition chimique de surface plus riche en groupements C oxydés (mise en évidence par XPS). Les taux de rétention des colorants chargés à la surface de ces membranes sont en forte baisse (jusqu'à 40%). Au contraire, le taux de

rétention du colorant non chargé augmente. Les traitements par plasma froid affectent la perméabilité des membranes aux trois solvants testés. Les membranes traitées présentent une perméabilité aux solvants inférieure à celle des membranes non modifiées. La baisse est moins marquée avec le diéthyléther. Les modifications de surface (phénomène de réticulation et oxydation) expliquent, selon les auteurs de l'article, ces baisses de la perméabilité aux solvants. Des résultats identiques apparaissent dans les travaux de Matsuyama et al. [cxxiii] sur des membranes PDMS destinés au piégeage sélectif de gaz.

I.2.3.2. Synthèse et dépôt de revêtements assistés par plasma froid

En fonction de la tension de vapeur du monomère, les procédés utilisant les plasmas générés à basse pression permettant la synthèse et le dépôt de revêtements en couches minces se classent en deux catégories : les procédés de polymérisation induite par plasma froid et les procédés de polymérisation par plasma froid (cf. Figure 75).



Figure 75 : Procédés de synthèse et dépôt de revêtements utilisant les plasmas basse pression

Les procédés de polymérisation induite par plasma froid concernent les monomères de faible tension de vapeur et possédant une fonction polymérisable. Les réactions de polymérisation sont amorcées à l'interface plasma/surface puis se propagent dans la profondeur du film déposé.

Les procédés de polymérisation par plasma froid concernent l'utilisation de monomères volatils dans les conditions opératoires, et possédant ou non une fonction polymérisable. Ils constituent en totalité ou en partie le plasma. Leur introduction dans le plasma provoque leur dissociation et les différents fragments se réarrangent en un « plasma-polymère » qui se dépose non seulement sur le substrat introduit dans l'enceinte mais aussi sur les parois du réacteur. La nature chimique et physique des dépôts (huiles, films ou poudres) est liée à la nature du monomère et du gaz plasmagène ainsi qu'aux

conditions expérimentales utilisées, pression de travail et puissance de décharge par exemple [cxxiv,cxxv,cxxvi].

- Polymérisation induite par plasma

Cette technique consiste à placer le substrat, pré-activé ou non, dans une solution du monomère, à l'introduire dans l'enceinte réactionnelle et à le soumettre à un plasma comme indiqué sur la Figure 76.



* : étape facultative dans certains cas

Figure 76 : Protocole classique de polymérisation et greffage de couches minces assistés par plasma froid

Il s'agit d'une polymérisation en masse qui peut être décrite comme étant issue de deux types de transfert d'énergie, un transfert direct résultant du bombardement de la surface par les espèces réactives du plasma, et un transfert indirect résultant de l'absorption par le monomère des radiations UV émises par le plasma. Des expériences dans lesquelles la surface du substrat était préservée de l'action des radicaux et des ions du plasma par l'emploi d'un filtre transparent au rayonnement UV du vide (ou VUV pour Vacuum UV) ont montré que ce dernier était responsable de près de 80% des réactions intervenant lorsque la surface est soumise à l'action du plasma [cxxvii].

Les applications de ce procédé sont très nombreuses. Le Tableau 76 en présente quelques unes qui concernent la création de couches hydrophobe, oléophobe, ou ayant des propriétés retard au feu à la surface de pièces en polyacrylonitrile (PAN) ou en polyamide 6 (PA6).

Tableau 76 : Quelques applications de la technique

Substrat	Propriétés	Nature du/des monomères	Type de décharge / gaz	Réf.
pièces de PAN	hydrophobe et oléophobe	composé fluoré	dáchargo MW / Ar	[cxxviii]
Ңсн₂−с́нӇ _г	retard au feu (FR)	composés phosphorés	decharge in w / Ai	[cxxix]
pièces de PA6	spécifiques textile	acrylique / acrylate	décharge MW / O ₂	[cxxx]

Les travaux de Hochart et al. [cxxviii] portent sur les procédés de synthèse et de dépôts en couches minces de polymères fluorés afin de conférer un caractère répulsif à l'eau et aux huiles à des fibres de polyacrylonitrile (PAN) utilisées dans l'industrie textile. Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau 77.

Tableau 77 : Conditions	<i>expérimentales</i>	(monomère - traitement	t plasma) - travaux	de Hochart et al.	[cxxviii]
			1 /		

Solution imprégnation	H ₂ C O O O $(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ solution d'éther de pétrole de 20 à 200 g/L de AC8 en présence de 2,5 % de photoinitiateur + quantités variables d'agent réticulant pendant 1 min. à T _{amb}
Traitement plasma	décharge MW ; gaz : Ar ; P = 100 W ; $\overline{\Phi}_{gaz} = 0.5$ slpm ; t = 10 min.

Ils utilisent le protocole classique décrit en Figure 76 qui consiste à activer la surface des pièces de PAN par traitement plasma, puis à imprégner les matériaux avec la solution contenant le monomère fluoré (AC8 : 1,1,2,2 tetrahydroperfluorodecyl acrylate), le photoinitiateur et l'agent réticulant, puis à réaliser la polymérisation et le greffage du polymère fluoré en exposant les surfaces imprégnées aux espèces actives du plasma. Enfin, les pièces de PAN traitées sont lavées (lavage soxhlet dans le Freon 113, solvant du monomère et du polymère non greffé) puis séchées. Les quantités de polyAC8 déposé et greffé à la surface des pièces de textile sont déterminées massiquement et exprimées respectivement en taux de dépôt et en taux de greffage. Le taux de dépôt $T_{dépôt}$ est défini par :

$$T_{dépôt} = \frac{M_d - M_o}{M_o} \times 100$$
 Eq. 37

où M_d et M_o représentent respectivement la masse de l'échantillon après traitement plasma et la masse initiale de l'échantillon. Le taux de greffage $T_{greffage}$ est défini par :

$$T_{\text{greffage}} = \frac{M_{\text{g}} - M_{\text{o}}}{M_{\text{o}}} \times 100$$
 Eq. 38

avec M_g qui représente la masse de l'échantillon après les opérations de traitement plasma, de lavage et de séchage.

Le greffage de polyAC8 est vérifié sur le spectre XPS qui fait apparaître deux pics caractéristiques du fluor. L'utilisation combinée de l'XPS et de la spectroscopie FTIR-ATR permet de déterminer l'ordre de grandeur des épaisseurs des couches de polyAC8. Le pic N_{1s} observé sur le spectre XPS des pièces de PAN non traitées n'est plus observé sur les spectres XPS des pièces de PAN traitées et lavées. L'épaisseur des couches de polyAC8 est, au minimum, égale à la profondeur analysée par cette technique, c'est-à-dire 5 nm. Les spectres FTIR-ATR des pièces de PAN greffées polyAC8 révèlent une bande d'absorption à 2240 cm⁻¹ caractéristique de la vibration des groupements C=N du PAN.

Cela signifie que l'épaisseur des couches de polyAC8 greffées est inférieure à la profondeur analysée par FTIR-ATR, c'est-à-dire environ 1 µm.

L'influence de la concentration en monomères AC8 sur l'évolution des taux de dépôt et de greffage en polyAC8 est étudiée. Le taux de dépôt augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la concentration en monomères, passant de 3 % avec la solution à 20 g/L à plus de 20 % avec la solution à 200 g/L. L'évolution du taux de greffage est différente. Il atteint un maximum à 5 % pour la solution à 100 g/L. Les quantités de polyAC8 greffées avec les solutions à 20 g/L et 200 g/L sont à peu près égales à 2 %. Les auteurs ne précisent pas la nature (AC8 résiduel ou polyAC8 non greffé) des produits extraits des pièces de PAN au cours du lavage.

Les travaux de Tsafack et Levalois-Grützmacher [cxxix] portent sur l'amélioration des propriétés retard au feu (FR) de fibres de PAN utilisées dans l'industrie textile. Les procédés classiques d'ignifugation de ces matériaux polymères consistent en l'introduction de composés phosphorés dans la masse par le biais de l'utilisation de comonomères à base de phosphore lors de la synthèse des fibres de PAN (méthode dite réactive) ou de l'incorporation aux fibres de PAN d'aditifs phosphorés lors de l'opération de filature (méthode dite additive). En raison des taux d'incorporation relativement importants (entre 25 et 30%) en composés phosphorés (comonomères ou additifs) pour atteindre un niveau de performance acceptable, les limites de ces deux procédés sont nombreuses. On cite notamment la nécessité d'améliorer la compatibilité des comonomères et d'homogénéiser leur distribution sur les chaînes de PAN lors de la polymérisation en ce qui concerne la méthode réactive. En ce qui concerne l'utilisation d'additifs, on doit s'assurer d'une bonne dispersion des composés phosphorés et du maintien des propriétés de cœur des fibres de PAN. Les traitements de surface par plasma froid constituent une alternative intéressante à ces deux techniques classiques. L'agent FR est déposé à la surface du substrat. La cohésion à l'interface revêtement FR/substrat est assurée par des liaisons covalentes. Ils ont mis au point un protocole expérimental permettant de réaliser les étapes d'activation de surface, de greffage et de polymérisation de monomères phosphorés en une seule étape. Le protocole expérimental utilisé est le suivant :

- i. Imprégnation des échantillons de PAN
- ii. Traitement plasma

iii. Lavage (soxhlet dans EtOH, solvant des monomères et des polymères déposés mais non greffés au PAN - puis eau)

iv. Séchage à l'air libre pendant 2 jours

Les structures chimiques des monomères phosphorés utilisés et les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 78.

	acrylate de phosphate	acrylate de phosphonate		
Monomères phosphorés				
	DEMEP : R = Et et R' = Me	DEAMP : R = Et		
	DEAEP : R = Et et R' = H	DMAMP : R = Me		
	solution à 200 ou 300 g/L de monomères	dans EtOH en présence de 5 % de		
Solution imprégnation	photoinitiateur BAPO (Irgacure 819) + éventuellement 10 ou 20% d'agent			
	réticulant (éthylène glycol diacrylate EGDA)			
Traitement plasma	décharge MW ; gaz : Ar ; P = 100 W ; Φ_{gaz} = 125 sccm (P _{Ar} = 40 Pa)			

Tableau 78 : Conditions expérimentales (monomères - traitement plasma) - travaux de Tsafack et Levalois-Grützmacher [cxxix]

La présence de l'agent réticulant EGDA dans les solutions de monomères est indispensable au greffage des polymères à la surface des PAN. Avec la solution de DMAMP sans EGDA par exemple, le taux de « greffage » (qui représente en fait la quantité déposée de poly(DMAMP) en surface et pas nécessairement greffée au PAN) passe de 25% avant lavage à 4% après les opérations de lavage et séchage des échantillons. Avec 20% d'EGDA, le taux de greffage de poly(DMAMP) atteint par contre plus de 25%.

Les spectres FTIR-ATR des fibres de PAN traitées révèlent une bande d'absorption à 2240 cm⁻¹ caractéristique de la vibration des groupements C=N du PAN. Cela signifie que l'épaisseur des couches de polymère déposé ou greffé est inférieure à la profondeur analysée par FTIR-ATR, c'est-àdire environ 1 μ m.

Les tests LOI («*Limiting Oxygen Index* ») réalisés sur des éprouvettes de PAN revêtues, lavées et séchées montrent une amélioration des propriétés FR. Les LOI augmentent passant de 18,5 % pour le PAN vierge à 22,0 % pour les PAN revêtus avec les polyphosphates et jusqu'à 24,5 % pour les polyphosphonates dans les mêmes conditions expérimentales (concentration en monomères de départ et paramètres de traitement plasma).

Liao et al. [cxxx] ont greffé, à la surface de pièces en PA6 tissées et teintées, des composés apportant des propriétés de surface spécifiques aux textiles. L'objectif est d'améliorer leurs propriétés de diffusion de l'eau, de drainage et de limiter le taux de reprise d'humidité. Le protocole expérimental utilisé est le suivant :

- i. Imprégnation des pièces de PA6,
- ii. Traitement plasma des pièces imprégnées.

Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau 79.

Solutions imprégnation	solution aqueuse de 10 à 30% en AAc (acide acrylique) OH O pendant 1h à 70°C	solution aqueuse de 10 à 20% en HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) H_2C OH CH_3 pendant 1/2h à 65°C
Traitement plasma	écharge MW ; gaz : O_2 ; P = 800 W ; P_{gaz} = 200 mTorr ; t = 10 - 60 s	

Tableau 79 : Conditions expérimentales (monomères - traitement plasma) - travaux de Liao et al. [cxxx]

Les résultats obtenus reportés dans le Tableau 80 indiquent une amélioration des propriétés de diffusion de l'eau et de drainage (ou vitesse de séchage) des pièces de PA6 quelle que soit la nature du polymère greffé en surface (polyAAc ou polyHEMA). Mais en raison de la nature polaire de ces revêtements, le taux de reprise d'humidité augmente de 40%.

Tableau 80 : Propriétés de surface des pièces de PA6 avant et après greffage assisté par plasma froid - travaux de Liao et al. [cxxx]

	PA6 non modifié	PA6-g-pAAc	PA6-g-pHEMA
vitesse de diffusion de l'eau (mm ² .s ⁻¹)	0 (hydrophobe)	~ 50	~ 50
vitesse de séchage (%.min ⁻¹) sur 1 h	≈ 1,25	≈ 1,35	≈ 1,63

- Polymérisation par plasma

Cette technique appelée également « dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma » et rencontrée dans la littérature sous le sigle PECVD pour « *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* » est utilisée pour modifier la surface de polymères ou d'autres matériaux en y déposant un mince film de polymère. Le plasma est généré par l'action d'une décharge qui transforme l'énergie électrique ou électromagnétique en énergie d'excitation et d'ionisation et en énergie cinétique. Les dépôts sont obtenus à des températures relativement basses (entre 20 et 350°C) et les processus chimiques sont contrôlés par la cinétique des réactions qui peut être modélisée par une suite d'étapes élémentaires [cxxxi] :

- création d'espèces réactives dans une décharge (cf. Tableau 67),
- transport des espèces réactives de la source au substrat,
- adsorption des réactifs à la surface,
- réaction et croissance du film,
- désorption et évacuation des produits de réaction

L'épaisseur des films déposés peut aller de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. Ils sont fortement réticulés et peuvent être déposés sur pratiquement tous les substrats, verre, métaux, semi conducteurs, céramiques...

La polymérisation est toujours associée à un phénomène de dégradation. Une fois déposés, ces polymères sont en effet constamment soumis aux espèces actives du plasma. Les mécanismes de polymérisation et de réticulation entrent en compétition avec les mécanismes de dégradation par ablation physique ou réactive en fonction des gaz utilisés. Quelques applications de cette technique de dépôt sont présentées dans le Tableau 81. A l'instar des équipements d'activation de surface par plasma froid, les équipements de PECVD présentent une grande variété de configuration (volume de la chambre, chambre de traitement placée dans la zone de décharge ou dans la zone de post-décharge, nature de la décharge, nature des matériaux de confinement du plasma). Sans entrer dans les détails, certaines caractéristiques techniques sont présentées à titre indicatif.

Tableau 81 : Quelques applications de la technique

Substrat	Propriétés	Monomère (état)	Réacteur / Gaz vecteur	Réf.
РР	 perméabilité à l'eau rétention de composés organiques 	AAc (vapeur) Alkylamine (vapeur)	décharge rf / aucun	[cxxxii]
PA6	ratard au fau (FR)	composés organosilicés	CRNP* / O ₂	[cxxxiii]
PA6,6	Tetaru au teu (TK)	(vapeur/liquide)	décharge MW / O ₂	[cxxxiv]

*CRNP : « Cold Remote Nitrogen Plasma »

Les dépôts obtenus par PECVD à partir de composés organosilicés ont soit une structure inorganique type SiO_2 , soit une structure organosilicée type $SiO_xC_yH_z$ en fonction de la pression dans l'enceinte de traitement, de la puissance de la décharge et de la composition du gaz plasmagène. Ils présentent des propriétés intéressantes telles que :

- un degré de réticulation élevé
- une bonne stabilité thermique et chimique
- de bonnes propriétés barrières à l'oxygène [cxxxv]
- une bonne adhérence au substrat

Ils sont utilisés en optique [cxxxvi], en microélectronique [cxxxvii,cxxxviii,cxxxix], sur les films d'emballage dans le secteur alimentaire [cxl] ou encore en tant que couches anticorrosion [cxli,cxlii].

I.2.4. Avantages et inconvénients des traitements par plasma basse pression

Un avantage important des plasmas est la liberté de choix des environnements utilisés. Les possibilités de combinaisons atomiques sont quasi infinies. On peut utiliser n'importe quel gaz pour l'application voulue et on peut également insérer des liquides sous forme de gouttelettes ou aérosols ou même des solides qu'on vaporise ou pulvérise dans le plasma. Pratiquement tout est possible : déposition de couches minces cristallines ou amorphes, décapage, modification de surface, conversion

chimique, synthèse et destruction, formation de fragments et production de poudres. Les modifications sont restreintes à la surface du matériau et n'altèrent en rien les propriétés de la masse. Les traitements par plasma permettent de s'affranchir des problèmes rencontrés avec les techniques chimiques par voie humide, comme par exemple, les résidus de solvants et leurs toxicités. Mais des inconvénients liés à l'utilisation de ce type de technologie existent comme par exemple des problèmes de coûts liés à la nécessité de travailler sous vide partiel, ce qui rend leur utilisation en ligne pratiquement impossible. Il s'agit de procédés extrêmement complexes dont les paramètres optima sont rarement transposables d'un système à un autre. Les mécanismes liés aux interactions entre les différentes espèces actives du plasma et le substrat doivent être mieux compris afin de pouvoir choisir et maîtriser pour une application spécifique, les paramètres expérimentaux que sont par exemple la fréquence d'excitation, la nature et la pression du gaz, la puissance de la décharge, etc.

II. Partie expérimentale

II.1. Matériaux et composition des formulations

Les compositions des « matériaux PERF » sont rappelées dans le Tableau 82. Les propriétés de chaque composant de ces composites ont été détaillées dans le chapitre 2 paragraphe II.1.1. du.

Matériau	Codo áchantillan	Composition (%)			
	Coue echantinon	%PP	%PP-g-MA	%CC	%T
PP/PP-g-MA/CC	PPcarb	83,5	1,5	15,0	_
PP/PP-g-MA/T	PPtalc	67,0	3,0	_	30,0

Tableau 82 : Composition des matériaux PP renforcés – références « PERF »

Les charges minérales utilisées par Schneider Electric pour leurs formulations PP renforcées sont présentées dans le Tableau 83.

Matériau	Code échantillon	Grade	Spécificité	Fournisseur
Polypropylène	PP	PPH7060	Cf. Tableau 17 page 46	
Antioxydant	STAB	ADK STAB 060	n.d.	n.d.
Carbonate de calcium	CC	Socal 312	Cf. Tableau 36 page 92	
Talc	Т	Jetfine 1CA	n.d.	n.d.

Le Tableau 84 présente les compositions des formulations « Schneider ».

Matériau	Code échantillon	Composition (%)			
		%PP	%STAB	%CC	%T
PP/CC	T119	85,0	_	15,0	-
PP/STAB/T	T117	92,9	0,1	_	7,0

Tableau 84 : Composition des matériaux PP renforcés – références « Schneider »

II.2. Equipements de traitement de surface par plasma froid

II.2.1. Description des deux dispositifs de traitement par plasma froid

Les essais préliminaires d'activation de surface des matériaux « PERF » ont été effectués dans le réacteur dit « *réacteur de laboratoire* » dont les caractéristiques techniques figurent dans le Tableau 85.

	Volume de la chambre de traitement	~ 65 L			
	Groupe de pompage	Pompe à un étage* - débit nominal : 42,5 m ³ .h ⁻¹ - vide limite : 5.10 ⁻² mbar			
	Générateurs disponibles	13,56 MHz (rf)		2,45 GHz (µondes)	
	Gamme de puissance (W)	0 - 600		0 - 1200	
	Gamme débits gaz** (sccm)	voie 1	voi	e 2	voie 3
l:		0 - 500	0 -	500	0 - 1000
· 🖻 : 🦗 ·	Electrodes	- tube à décharge - plaques parallèles			
	Options	- porte échantillon chauffant et mobile - porte échantillon type « panier à salade » pour le traitement de granulés			

Tableau 85 :	Caractéristiques	techniques	du réacteur	de laboratoire
1 00 10000 00 1	e un ureren isriegues	reenneques		

* : pompe E1M40 (Boc Edwards)

** : avec N2 utilisé comme gaz étalon

Cet équipement est particulièrement adapté au traitement d'échantillons tests se présentant sous la forme de plaques ou de barreaux de dimensions restreintes.

Par la suite, nous nous sommes placés dans des conditions d'essai proches de celles rencontrées dans l'industrie. Dans cette optique, les matériaux « Schneider » ont été traités dans le réacteur dit « *réacteur semi industriel* » dont les caractéristiques techniques figurent dans le Tableau 86.

Tableau 86 : Caractéristiques techniques du réacteur semi industriel

	Volume de la chambre de traitement	~ 350 L		
	Groupe de pompage	Ensemble pompe bi étagée + booster (roots)* débit nominal : 270 m ³ .h ⁻¹ vide limite : 1.10 ⁻³ mbar		
	Générateurs disponibles	- rf (13,56 MHz)		
	Gamme de puissance (W)	0 - 600		
1	Gamme débits gaz** (sccm)	voie 1	voie 2	voie 3
		0 - 500	0 - 1000	0 - 5000
	Electrodes	plaques parallèles		
	Options	_		

* : pompe E2M80 + pompe roots EH250 (Boc Edwards)

** : avec N₂ utilisé comme gaz étalon

Sa configuration (volume de la chambre et géométrie des électrodes) permet le traitement d'une plus grande quantité d'éprouvettes et/ou de produits finis tels que des boîtiers électriques par exemple.

II.2.2. Déroulement d'un essai

La vanne électropneumatique placée sur le groupe de pompage s'ouvre pour faire le vide dans la chambre de traitement. A une pression dans l'enceinte égale à 50 mTorr (il s'agit d'un paramètre variable entre 10 et 90 mTorr que nous avons fixé), les électrovannes d'alimentation en gaz s'ouvrent. Les débits de gaz contrôlés par des régulateurs de débit massique sont stabilisés pendant 45 s, puis la décharge entre les électrodes crée le plasma dans la chambre de traitement. Sur chaque équipement, nous disposons de trois arrivées de gaz. Lors d'un traitement avec un gaz utilisé pur (Ar, O₂ ou autre), nous vérifions que la pression de travail lue sur l'afficheur numérique de contrôle correspond au débit du gaz sélectionné. Sur la Figure 77 sont reportées pour chaque entrée du réacteur « semi industriel » les courbes $P = f(\Phi_{gaz})$ avec les deux gaz utilisés dans cette étude, c'est-à-dire Ar et O₂.



Si le plasma se compose d'un mélange Ar/O_2 , la pression totale dans l'enceinte est la somme des pressions partielles des deux gaz, soit :

$$P = P_{Ar} + P_{O_2}$$
 Eq. 39

Cette étape de contrôle de la pression de travail est primordiale. Nous vérifions de cette manière l'absence de fuite sur le circuit d'alimentation des gaz ainsi que l'intégrité des équipements de contrôle et régulation des débits (régulateurs de débit massique et électrovannes associées). Surtout, cette étape nous assure de la répétabilité des conditions opératoires.

A la fin du cycle de traitement, le générateur n'est plus alimenté par le courant électrique et le plasma s'arrête, puis la vanne électropneumatique du groupe de pompage se ferme et la vanne de remise à

pression atmosphérique s'ouvre. A pression atmosphérique, on ouvre le réacteur et on récupère les éprouvettes traitées.

II.3. Mise en peinture des éprouvettes

Après traitement par plasma froid ou flammage, les éprouvettes sont immédiatement stockées dans des enveloppes en papier kraft pour éviter toute contamination de surface. Pour les essais de mesure d'adhérence, les éprouvettes se présentent sous la forme de plaques de dimension 100 x 100 x 3 mm³. Nous utilisons une peinture base aqueuse *Nullifire S607HB* fournie par Nullifire. C'est une peinture intumescente de nature filmogène utilisée principalement pour la protection au feu de structures métalliques. L'épaisseur maximale du film humide obtenue en une application est 1,6 mm. Elle peut être appliquée au pinceau ou être pulvérisée. Dans ce cas, Nullifire recommande l'utilisation d'un équipement de pulvérisation hydraulique (sans air ou « airless ») haute pression (~ 200 bars). Ne disposant pas d'un tel équipement au laboratoire, nous avons aménagé notre table à enduction automatique (ou « bar coater » - cf. Figure 78) utilisée initialement pour revêtir des matériaux fins et souples (films de polymère, textiles ...).



Figure 78 : Table à enduction ou « bar coater »

Des compartiments dans lesquels nous plaçons les éprouvettes à revêtir de taille variée sont été découpés dans une plaque en acier d'épaisseur 3 mm (épaisseur des éprouvettes d'essai). Le défilement de la barre à enduction vient appliquer la peinture sur la plaque en acier ainsi que sur les éprouvettes placées dans les compartiments. Après application, nous retirons la plaque pour récupérer les éprouvettes revêtues et les faire sécher à l'horizontal à température ambiante pendant 24 heures. Un schéma en vue de dessus de la plaque usinée est présenté en Figure 79.



Figure 79 : Mise en peinture d'éprouvettes épaisses et rigides

II.4. Techniques de caractérisation des propriétés de surface

II.4.1. Caractérisation de la mouillabilité - Mesures d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact sont réalisées en mode statique à l'aide d'un appareil *Digidrop* (*GBX*) présenté sur la Figure 80 (**a**). L'échantillon est placé sur un porte échantillon mobile à température contrôlée. Le solvant de mesure est introduit dans une aiguille placée dans un compartiment surmonté d'une vis micrométrique (cf. zoom sur la Figure 80 (**a**)) qui permet un réglage précis du volume de la goutte. Une image de la surface de l'échantillon et de la goutte formée est obtenue grâce à une caméra intégrée à l'appareil et reliée à un PC via une carte d'acquisition vidéo.



Figure 80 : Equipement de mesure d'angle de contact Digidrop

Après formation et réglage de la goutte, le plateau mobile est déplacé manuellement jusqu'à la mise en contact de la goutte avec la surface du substrat. Une photographie de la goutte déposée est prise 10 secondes après mise en contact.

La mesure de l'angle de goutte est basée sur la position géométrique de trois points A, B et C représentés sur la Figure 80 (b). Pour ce faire, le logiciel *Windrop*⁺⁺ (*GBX*) met à notre disposition quatre modes de calcul différents. Avec le « mode manuel 1 », les trois points A, B et C sont fixés manuellement. Avec le « mode manuel 2 », nous fixons le point A, puis le point B, obligatoirement sur la même ligne de base, et enfin le point C au sommet de la goutte. Avec le « mode semi-automatique », l'utilisateur fixe uniquement le point A ; le logiciel détectant automatiquement les deux autres points. Avec le mode automatique, c'est le logiciel qui fixe les trois points.

Le logiciel calcule la valeur de l'énergie de surface du substrat et ses composantes polaire et dispersive en utilisant les valeurs moyennes des angles θ obtenus avec deux gouttes des trois liquides présentés dans le Tableau 87 en utilisant les quatre modes de calcul décrits précédemment.

Tableau 87 : Présentation des trois solvants utilisés

Solvant	$\gamma_{l} (\mathbf{mJ.m}^{-2})$	$\gamma_l^p (\mathbf{mJ.m}^{-2})$	$\gamma_l^d (\mathbf{mJ.m}^{-2})$
Eau	72,8	51,0	21,8
Diodométhane	50,8	0,0	50,8
Formamide	58,0	19,0	39,0

II.4.2. Microscopie de force atomique (AFM)

II.4.2.1. Principe de la microscopie de force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : « *Atomic Force Microscopy* ») a été introduite en 1986 par G. Binnig et al. [cxliii] comme une application du concept de microscope à effet tunnel (STM : « *Scanning Tunneling Microscope* ») permettant l'étude de surfaces de matériaux isolants à l'échelle atomique. Cette technique est née des considérations suivantes : les interactions entre pointe et surface dans les conditions d'imagerie STM sont importantes et donnent lieu, selon les distances pointe surface, à des forces répulsives ou attractives agissant sur la pointe. Par mesure et contrôle de ces forces, un microscope adapté devrait permettre d'imager la topographie de la surface et d'étudier d'autres phénomènes physiques à l'échelle nanométrique. En combinant les principes du microscope à effet tunnel et du stylet profilométrique, les auteurs démontraient la possibilité d'imager, à l'air libre, la surface d'échantillons conducteurs ou non, avec une résolution latérale de 3 nm et une résolution verticale inférieure à 0,1 nm. Depuis lors, la technique a été adaptée à différents environnements tels que le vide, le milieu liquide, les basses températures, les champs magnétiques et aussi pour des applications en chimie ou en biologie. Dans un AFM, **la pointe** est placée à l'extrémité **d'un levier** dont la déflexion fournit le signal de la force F(x, y). L'échantillon se trouve sur une **piézocéramique** et effectue un balayage en x et y ainsi qu'un déplacement perpendiculaire à la surface (en z).



Figure 81 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM)

Un **photo-détecteur à quatre champs** peut servir à révéler la déflexion verticale ainsi que latérale (torsion) du levier d'un AFM. De fait, les forces latérales sont mesurées simultanément avec la topographie de la surface dans le but d'effectuer des études de friction à l'échelle nanométrique (nano tribologie).



Figure 82 : Détection des forces latérales par torsion du levier.

Une boucle de réglage électronique maintient la pointe tel que F = const. (Déflexion de levier constante), ou tel que $\delta F/\delta z = \text{const.}$ (Amplitude de l'oscillation du levier constante ou déphasage entre excitation et oscillation du levier constante). On appelle le premier mode d'opération le **mode contact** et le deuxième **mode non-contact**. Dans le mode non-contact, la pointe est attirée par la surface et oscille au-dessus de l'échantillon. Un troisième mode d'utilisation est le **mode contact intermittent** (ou *« Tapping Mode »*). Il s'agit du mode de fonctionnement que nous utilisons dans notre étude.

II.4.2.2. Application de l'AFM dans notre étude

Une surface est généralement décrite par sa **morphologie** et sa **topographie**. La morphologie est liée aux aspects qualitatifs de la surface (forme et répartition des grains) tandis que la topographie correspond à la quantification des aspects morphologiques (taille latérale, hauteur et densité de grains). Il est nécessaire d'avoir une information verticale, en l'occurrence la hauteur des grains, ainsi qu'une donnée horizontale, le diamètre des grains, afin de définir une topographie de surface. La rugosité est le résultat de la modification microgéométrique d'une surface caractérisée par l'apparition d'aspérités sous forme de pics et de cavités (creux) de sorte que sur une coupe perpendiculaire à la surface traitée (ou profil topographique), les pics et les creux se répartissent également de part et d'autre d'une « ligne centrale » (moyenne algébrique) appelée aussi « ligne moyenne » (cf. Figure 83). Dans la mesure où les surface moyenne algébrique) appelée aussi « ligne moyenne » (cf. Figure 83).



X[nm] Figure 83 : Illustration de la répartition des pics et cavités de part et d'autre de la ligne moyenne (

Nous avons opté pour la **rugosité quadratique R**_q (ou **rugosité RMS** «*Root Means Square*») car elle correspond à une description statistique de la dimension verticale de la surface (écart-type de la distribution des hauteurs). Ainsi, la rugosité quadratique notée R_q est définie comme :

$$\mathbf{R}_{q} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[Z(\mathbf{x}_{i}) - \overline{Z} \right]^{2}}$$
 Eq. 40

où N est le nombre total de pixels, $Z(x_i)$ la hauteur au point x_i , et \overline{Z} la hauteur moyenne du profil définie comme :

$$\overline{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} Z(x_i)$$
 Eq. 41

Le mode de fonctionnement de l'AFM le plus adapté à la caractérisation de matériaux polymères est le **mode contact intermittent**. Dans ce cas, le levier est soumis à une oscillation forcée à haute fréquence de l'ordre de 300 kHz proche de la fréquence propre de l'assemblage levier pointe (donc bien supérieure à la fréquence de balayage). L'amplitude de l'oscillation est ajustée pour réaliser un contact pointe/échantillon intermittent. La mesure et la régulation des caractéristiques de cette oscillation (amplitude, phase) permettent de donner une image de la topographie et des variations locales des forces d'adhésion liées à la composition chimique en surface.

La caractérisation de nos matériaux par AFM a été réalisée à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). L'appareil utilisé est un AFM *Nanoscope III* (*DIGITAL INSTRUMENT*). Les paramètres expérimentaux sont détaillés dans le Tableau 88. Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel *WSxM 4.0* (*Nanotec Electronica S.L.*).

Tableau 88 : Paramètres expérimentaux des analyses par AFM

	Longueur : 130 µm	
	Largeur : 30 µm	
Levier	Epaisseur : 3 µm	
	Constante de raideur : 35 N/m	
	Fréquence d'excitation : 289 kHz	
Dointo	pointe en carbure de silicium	
Folite	rayon de courbure : 5 nm	

II.4.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA)

II.4.3.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par RX (XPS : « *X-ray Photoelectron Spectroscop* ») ou ESCA (« *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* ») est basée sur la photo émission. Soumis à un flux de photons X, les atomes d'un matériau émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le diagramme énergétique du phénomène est représenté sur la Figure 84.

L'énergie de liaison E_1 caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$\mathbf{E}_{1} = \mathbf{h}\mathbf{v} - \mathbf{E}_{C} \qquad \qquad \mathbf{Eq. 42}$$

où hv est l'énergie des photons X incidents et E_C l'énergie cinétique mesurée.



Figure 84 : Diagramme énergétique de la photoémission

II.4.3.2. Analyse élémentaire

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à hv peut être extrait. Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (tous sauf H) sont détectables. L'XPS est une **méthode d'analyse** élémentaire.



Figure 85 : Evolution du signal XPS en fonction de la profondeur
Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ . Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité) et est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et l'on montre que 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda \sin\theta$.

II.4.3.3. Analyse chimique

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre de survol ou spectre général (grande fenêtre en énergie). Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de 0,1 à quelques eV. Cette variation est appelée "déplacement chimique" car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques (groupements fonctionnels ou détermination des degrés d'oxydation. Pour déterminer la nature et la quantité des différents groupes fonctionnels oxydés du C, nous avons reconvolué le pic C_{1s} à l'aide du logiciel *PeakFitTM 4.0 (Jandel Scientific Software*), en utilisant des combinaisons gaussienne+lorentzienne définies par l'équation 15.

$$y = 2a_0 \left[\frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2\right) + \frac{1 - a_3}{\pi a_2 \left[1 + 4 \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2\right]} \right]$$
 Eq. 43

où \mathbf{a}_0 et \mathbf{a}_1 représentent respectivement **l'aire sous l'enveloppe** de la courbe et **le centre du pic**. Les paramètres \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 définissent respectivement **la largeur** et **la forme** de la courbe. Les différentes composantes du pic C_{1s} et les paramètres de reconvolution, notés \mathbf{a}_0 , \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 sont rassemblés dans le Tableau 89.

Le paramètre a_1 correspond à la valeur d' E_1 du carbone dans son environnement chimique, c'est-à-dire soit dans un groupe alkyle (C–R), hydroxyle ou éther (R–C–O– R'), carbonyle (R–C(R')=O), ester ou carboxyle (R–C(=O)O–R') ou carbonate (O–CO–O). Les valeurs de ce paramètre sont fixées et correspondent aux données disponibles dans la littérature [cxliv]. Les paramètres a_2 et a_3 sont des variables déterminées expérimentalement.

Composante		C1	C2	C3	C4	C5
Groupe fonctionnel		C–R	R– <mark>C</mark> –O– R'	R–<u>C</u>(R')=O	R- <mark>C</mark> (=O)O-R'	0- C 0-0
		$\mathbf{R}, \mathbf{R}' = \mathbf{H}, $ alkyle				
	a _o (u.a.)	variable	variable	variable	variable	variable
Paramètres	$a_1 (eV)$	285,0	286,6	287,8	289,0	290,0
	$a_2 (eV)$	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	a ₃ (eV)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Tableau 89 : Paramètres de reconvolution du pic C_{1s}

II.4.3.4. Analyse semi quantitative

L'intensité I d'un pic photoélectrique permet de réaliser la quantification d'un élément ou d'une espèce chimique émettrice et de déterminer les stœchiométries avec une exactitude pouvant être meilleure que 5 %. L'XPS est une **méthode d'analyse quantitative**.

Cette intensité, mesurée sur un spectre particulier après soustraction du bruit de fond, dépend de la concentration atomique [At] de l'élément considéré (dans le cas d'une couche homogène d'épaisseur infinie) selon la relation :

$$\mathbf{I} = \mathbf{K} \Big[\mathbf{A} \mathbf{t} \Big] \sigma \lambda \Bigg(1 - \exp \Bigg(-\frac{z}{\lambda \sin \theta} \Bigg) \Bigg)$$
 Eq. 44

où : K est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée.

 σ est la section efficace de photo ionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré). Ces valeurs de σ ont été calculées pour la plupart des niveaux électroniques excités par la raie K_a de l'aluminium (tables de Scofield).

 λ est le libre parcours moyen de l'électron. Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique : $\lambda = (E_C)^{1/2}$.

 θ et z sont respectivement l'angle d'analyse et la profondeur d'analyse.

Ainsi, il est possible d'établir très facilement les rapports atomiques de deux éléments A et B d'après la formule :

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{I_A \sigma_B (E_B)^{1/2}}{I_B \sigma_A (E_A)^{1/2}}$$
 Eq. 45

La limite de détection de la technique dépend bien évidemment de la section efficace de photo ionisation de l'élément considéré : celle-ci peut être meilleure que 0.1 % d'une monocouche dans le cas des éléments les plus sensibles.

II.4.3.5. Appareillage

L'XPS est une technique qui nécessite l'emploi de l'ultravide (~ 10^{-9} - 10^{-10} mbar) pour éviter la diffusion des électrons par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur. Les principaux éléments d'un spectromètre de photoélectrons sont représentés sur le schéma de la Figure 86. Il s'agit :

- d'une source de RX (1),
- d'un analyseur (2) permettant la mesure de l'énergie cinétique des électrons,
- d'un système de détection et de comptage des électrons (3).



Figure 86 : Schéma de principe d'un spectroscope XPS

La source de RX est constituée d'une anode dont la surface est recouverte de l'élément à partir duquel on souhaite obtenir la radiation X. Il s'agit des raies K_{α} de l'aluminium ou du magnésium (respectivement à 1486,6 eV et 1253,6 eV). L'émission X est alors obtenue par irradiation de l'anode à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie. Cette émission est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites. L'utilisation d'un monochromateur permet d'éliminer ces raies satellites et de minimiser la largeur de la raie X principale et ainsi d'améliorer les performances spectrales du spectromètre.

L'analyseur le plus répandu sur les spectromètres XPS est l'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante (CAE). L'analyseur joue le rôle de filtre et l'application d'un potentiel retard à l'entrée de l'analyseur jusqu'à l'énergie d'analyse (dénommée aussi énergie de passage) permet de balayer l'ensemble du spectre de photoélectrons avec une résolution constante. Ce type d'analyseur, outre sa haute résolution en énergie, permet de conserver une transmission élevée.

Dans le cadre de notre étude, les analyses XPS ont été réalisées au laboratoire de Catalyse de Lille (LCL) à l'aide d'un spectromètre *VG Escalab 220XL* (*VACUUM GENERATORS*). Les paramètres expérimentaux sont détaillés dans le Tableau 90.

Source RX	raie K_{α} du Mg à 1253,6 eV			
	Analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante (CAE)			
Analyseur	spectre général CAE = 100 eV	spectre haute résolution (pic) CAE = 40 eV		
	pas : 500 meV nombre de scans : 2	pas : 100 meV nombre de scans : de 2 à 12		

Tableau 90 : Paramètres expérimentaux des analyses par XPS

II.4.4. Caractérisation de l'adhérence de la peinture

L'adhérence de la peinture à la surface des matériaux PP renforcés est évaluée à l'aide du test de rayure appelée également test de quadrillage. L'équipement utilisé est le cutter de quadrillage *Elcometer 107* présenté sur la Figure 87.



Figure 87 : Equipement de mesure d'adhérence Elcometer 107

Ce test qui fournit une appréciation qualitative de l'adhérence consiste à rayer la surface du substrat à l'aide d'un cutter à six ou onze dents distantes d'un millimètre de manière à tracer un quadrillage de 25 ou 100 carrés (selon le nombre de dents du cutter) de 1 mm². On lui applique ensuite un morceau d'adhésif normalisé que l'on retire au bout de 90 \pm 30 secondes. L'inspection de la surface quadrillée après retrait de l'adhésif permet de classer les propriétés adhésives du substrat en fonction de la quantité de revêtement arraché (cf. Tableau 91). Les essais sont réalisés dans le respect de la norme *ASTM D 3359-02 « Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test »*.

Classification Norme	%age de surface arrachée	Aspect du quadrillage
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	> 65%	

Tableau 91 : Classification des résultats du test d'adhérence

II.4.5. Evaluation des performances retard au feu

Les performances retard au feu des matériaux revêtus sont évaluées en utilisant le test de combustion verticale (UL-94) et le test d'inflammabilité au fil incandescent (GWFI). Ces deux essais sont décrits dans le chapitre 2 (cf. paragraphe II.3.1. pages 95-97). Rappelons que le cahier des charges impose le classement V-0 des matériaux au test UL-94 dans le respect de la norme **ISO 1210** (ou **ASTM D3801**). Les matériaux doivent également passer le test au fil incandescent à la température de 960°C selon la norme **NF EN 60695-2-10**.

III. Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des matériaux de référence

III.1.1. Composition de surface et mouillabilité

Le Tableau 92 nous donne les compositions atomiques de surface des matériaux T117 et T119 non traités.

Matériau	pic	SF	E _l (eV)	FWHM* (eV)	[At] %	O/Si
	F_{1s}	4,3	689,7	2,0	0,5	
T117	O _{1s}	2,9	532,5	2,0	6,9	1.0
111/	C_{1s}	1,0	285,0	1,4	88,8	1,8
	Si _{2p}	0,9	102,4	2,4	3,8	
	F _{1s}	4,3	689,0	1,4	0,2	
T110	O _{1s}	2,9	532,4	2,4	5,2	25
1119	C_{1s}	1,0	285,0	1,4	93,1	5,5
	Si _{2p}	0,9	102,5	2,8	1,5	

 Tableau 92 : Composition atomique des matériaux de référence déterminée par XPS

*FWHM (Full Width at Half Maximum): largeur à mi-hauteur

Nous remarquons la présence, en quantité de traces (concentrations atomiques < 1%), de fluor caractérisé par le pic F_{1s} . Cela ne peut s'expliquer que par sa diffusion depuis le film de polytétrafluoroéthylène (PTFE) au travers du film de polyimide jusqu'à la surface des plaques lors de leur mise en forme par thermoformage (cf. Chapitre 1 - paragraphe II.2. page 49). Les pics qui apparaissent à 102,4 eV et 102,5 eV respectivement pour le matériau PP renforcé par du talc (T117) et celui renforcé par du carbonate de calcium (T119) sont attribués au silicium (énergie de liaison de Si_{2p}). Nous notons la présence d'oxygène caractérisé par le pic O_{1s} . Le carbone est caractérisé par le pic C_{1s} centré à 285,0 eV.

Les deux éléments Si et O sont présents à des concentrations atomiques anormalement élevées pour les deux matériaux. Il s'agit de déterminer leur origine qui ne peut pas provenir des charges minérales incorporées au PP. En effet, dans ce cas, Si ne devrait être détecté que pour le matériau renforcé par du talc et nous devrions observer pour le matériau renforcé par du carbonate de calcium un pic caractéristique du Ca. En ce qui concerne la présence d'oxygène, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une oxydation superficielle du PP pendant les opérations d'extrusion et de thermoformage des matériaux. Le Si pourrait provenir d'une contamination par des composés silicés lors des différentes étapes de mise en œuvre et/ou de transformation des matériaux ou présents initialement dans la matrice PP. En effet, il est fréquent que les producteurs de polyoléfines incorporent, en très faible quantité, des pâtes ou des élastomères silicones dans leurs grades destinés à l'injection. Ils sont utilisés

comme agents de démoulage. Le motif de répétition général de ce type de polymères est présenté sur la Figure 88. Ils sont caractérisés par une énergie de surface γ_s plus faible que celles des polyoléfines (PP : $\gamma_s = 29,0 \text{ mJ.m}^{-2} - \text{PDMS} : \gamma_s = 21,0 \text{ mJ.m}^{-2}$) [cxlv]. De ce fait, ils migrent du cœur du matériau vers la surface [cxlvi] lui conférant d'excellentes propriétés antiadhésives [cxlvii,cxlviii]. La présence au sein du PP de ce type de composés expliquerait également la présence de l'oxygène.



Figure 88 : Structure chimique du polysiloxane $R = H, CH_3, C_2H_5...$

Les profils des pics C_{1s} des matériaux T117 et T119 sont présentés sur la Figure 89.



Les pics sont fins (largeurs à mi-hauteur égales à 1,4 eV) et parfaitement symétriques autour de 285,0 eV. Il s'agit du signal caractéristique des atomes de C constitutifs de liaisons type C–C et C–H dans la structure du PP. L'hypothèse d'une oxydation superficielle du PP n'est donc pas vérifiée.

Les granulés de PP vierge sont caractérisés par XPS pour vérifier la présence de Si de PP avant transformation par extrusion puis thermoformage. Pour comparaison, des plaques réalisées à partir de granulés extrudés dans les conditions expérimentales utilisées pour les matériaux T117 et T119 sont analysées. Les résultats sont reportés dans le Tableau 93.

Matériau	pic	E _l (eV)	FWHM (eV)	[At] %	O/Si
	O _{1s}	532,5	1,8	12,4	
PP (granulés) - A	C_{1s}	285,0	1,4	78,8	1,6
	Si _{2p}	102,5	1,8	7,6	
	F _{1s}	689,6	1,8	0,3	
PP extrudé et thermoformé	O_{1s}	532,4	1,8	4,7	1 1
(plaque) - B	C_{1s}	285,0	1,4	90,6	1,1
	Si _{2p}	102,2	1,8	4,4	

Tableau 93 : Composition atomique de surface du PP

Le Si est présent à la surface des granulés de PP. Comme pour tous les éléments identifiables par XPS, l'environnement chimique et le degré d'oxydation du Si peuvent être déterminés en se basant sur la position et le profil des pics Si_{2p} présentés sur la Figure 90.



Figure 90 : Pic Si_{2p} - A : granulés de PP et B : plaque de PP extrudé

Ils sont relativement larges (cf. valeurs de FWHM dans Tableau 93) et font apparaître une asymétrie qui révèle que le Si est présent sous plusieurs formes chimiques.

Dans le cas de composés organosilicés comme les polysiloxanes, une augmentation du degré d'oxydation du Si se traduit par des déplacements de E_1 (énergie de liaison) sur une gamme d'énergie réduite (~4 eV). De ce fait, l'obtention d'informations détaillées sur l'environnement chimique du Si dans ce type de composés par reconvolution du pic Si_{2p} est souvent difficile. Cela est possible dans des conditions expérimentales particulières comme l'utilisation, par exemple, d'une source RX monochromatique. O'Hare et al. [cxlix] ont développé une méthodologie pour quantifier les différents environnements chimiques du Si dans des matériaux polysiloxanes de structure complexe. A partir de

composés modèles, ils ont déterminé les E_1 de quatre unités siloxanes type (notées M, D, T et Q) présentées dans le Tableau 94. On peut noter que la substitution d'un groupement CH_3 fixé au Si par un atome O entraîne une augmentation non linéaire d' E_1 .

Motif / Structure	CH ₃ H ₃ C-Si-O M/CH ₃	CH ₃ H ₃ C-Si-O D/ O	CH ₃ O-Si-O T/ O	O O-Si-O Q/ O
E ₁ (eV)	101,6	102,0	102,7	103,5
Déplacement chimique (eV)	_	$\Delta 1 = 0,4$	$\Delta 2 = 0,7$	$\Delta 3 = 0,8$

Tableau 94 : Energie de liaison (E_l) des unités siloxanes type - d'après O'Hare et al. [cxlix]

En se basant sur les données disponibles dans la littérature et en tenant compte de nos conditions expérimentales d'analyses, nous nous sommes limités dans un premier temps au repérage des valeurs de E_1 du Si_{2p} dans deux environnements chimiques : un atome Si dans une structure « organique » et un atome Si dans une structure « minérale »caractérisés respectivement par E_1 centrée à 102,0 eV et 103,5 eV [cxlv]. Selon O'Hare et al. [cxlix], le pic à 102,0 eV correspond à l' E_1 du Si dans le motif de répétition (CH₃)₂SiO_{2/2} (D) du PDMS et le pic à 103,5 eV correspond à l' E_1 du Si dans le motif SiO_{4/2} (Q). D'autres auteurs attribuent le pic à 103.5 eV à l' E_1 du Si dans une structure type SiO_x [cxliv,cl]. Pour les deux matériaux, Si se trouve principalement dans une structure type polysiloxane car les centres des pics Si_{2p} sont localisés entre 102,2 et 102,5 eV. Pour la plaque de PP, la valeur du rapport atomique O/Si est très proche de 1, valeur du rapport atomique O/Si théorique du PDMS. Pour les granulés de PP, O/Si est plus élevé (autour de 1,6). Cela témoigne d'un enrichissement de la surface en composés type SiO_x.

Pour les plaques de PP vierge et les plaques de PP renforcé, à l'aide du logiciel *Peakfit*, nous avons reconvolué le pic Si_{2p} en nous limitant à deux composantes notées Si_{org} et Si_{min} . Il s'agit de combinaisons gaussienne+lorentzienne définies par l'équation 15. Les paramètres de reconvolution sont rassemblés dans le Tableau 95.

Donomàtrica	Comp	oosante
rarametres	Si _{org}	Si _{min}
a _o (u.a.)	variable	variable
a ₁ (eV)	$102,4 \pm 0,1$	$104,0\pm0,1$
$a_2 (eV)$	1,70	1,80
a ₃ (eV)	0,85	1,00

Tableau 95 : Paramètres de reconvolution du pic Si_{2p}

En se référant aux travaux de O'Hare et al. [cxlix], nous pouvons attribuer le pic Si_{org} aux motifs D et T et le pic Si_{min} aux motifs Q (SiO_x). La composante Si_{min} à 104,0 eV se rapproche des valeurs d'E₁ du SiO₂ (quartz) [cli]. De toute façon, l'objectif n'est pas de déterminer la structure exacte du polysiloxane présent à la surface des matériaux PP. Le but est plutôt de comparer les compositions de surface en unités siloxanes plus ou moins oxydées avant traitement, et leur évolution après traitement, car celles-ci conditionnent les propriétés de surface des matériaux PP. Les courbes de reconvolution du pic Si_{2p} sont présentées sur la Figure 91.



Pour les plaques de PP vierge, la composante Si_{min} est négligeable. Le Si se trouve dans des chaînes de polysiloxane constituées principalement de motifs D et T (composante Si_{org}). Pour les matériaux T117 et T119, la composante Si_{min} n'est pas négligeable et témoigne d'une oxydation du polysiloxane pendant la mise en œuvre des formulations.

Les valeurs d'angle de contact à l'eau θ_{eau} des plaques de PP vierge et des matériaux T117 et T119 sont reportées dans le Tableau 96. Ces mesures de θ_{eau} sont comparées en fonction de la contribution de la composante Si_{org} au signal Si_{2p} et en fonction du rapport atomique O/Si. La contribution de la composante Si_{org} est exprimée en % et est définie comme le rapport de l'aire sous l'enveloppe de la composante Si_{org} sur l'aire sous l'enveloppe du pic Si_{2p}.

Donnéog	Matériau				
Donnees	PP	T117	T119		
θ _{eau} (°)	$106,6 \pm 2,0$	$102,0\pm2,0$	$93,3 \pm 3,0$		
Si _{org} (%)	90	72	62		
Rapport O/Si	1,1	1,8	3,5		

Tableau 96 : Evolution de la mouillabilité en fonction de la composition de surface

En ce qui concerne les plaques de PP vierge, la composante Si_{org} représente 90% du signal Si_{2p} et le rapport O/Si est proche de 1. Ces données sont très proches de celles obtenues par Vladkova et al. [clii] pour des films de PDMS vierge. Cela confirme la présence d'un matériau type polysiloxane constitué principalement de motifs D [(CH₃)₂SiO_{2/2}] mais qui contient dans son réseau, une petite quantité d'espèces SiO_x. Cela est corroboré par la valeur de θ_{eau} mesurée pour ce matériau qui est similaire aux valeurs de θ_{eau} rencontrées dans la littérature avec le PDMS [cxlv,clii]. Pour les plaques de PP renforcé, la baisse de Si_{org} et l'augmentation de O/Si témoignent d'un enrichissement en composés type SiO_x. Cela se traduit par une amélioration de la mouillabilité caractérisée par la baisse de θ_{eau} ; peu marquée pour T117 mais beaucoup plus forte pour T119.

III.1.2. Topographie par AFM

La Figure 92 présente les images obtenues par AFM en mode contact intermittent des surfaces du PP vierge.



 A [μm]
 (a)
 A [μm]

 Figure 92 : Images AFM des plaques de PP vierge non traitées

 (a) : scans sur 5,0 μm x 5,0 μm - (b) : scans sur 1,0 μm x 1,0 μm

Les images issues du balayage d'une surface de 5,0 μ m x 5,0 μ m (**a**) révèlent la présence d'impuretés granuleuses de taille inférieure à 500 nm (repérées par **b**). Il peut s'agir d'une pollution issue, soit du processus industriel de fabrication des granulés de PP, soit des différents procédés de transformation et notamment du thermoformage des éprouvettes. Les structures allongées type « fosse » qui apparaissent clairement sur l'image topographique (repérées par **b**) peuvent être interprétées comme résultant de la reproduction des défauts des plaques de thermoformage (cf. Chapitre 1 - paragraphe II.2. page 49). Les rugosités R_q mesurées à partir des images (5,0 x 5,0) μ m² et (1,0 x 1,0) μ m², valent respectivement 10,1 nm et 3,8 nm.

La Figure 93 présente les images AFM des matériaux T117 (**a**) et T119 (**b**) obtenues par le balayage d'une surface de $1,0 \ \mu m \ge 1,0 \ \mu m$.



Figure 93 : Images AFM de plaques de T117 (a) et T119 (b) non traitées - scans sur 1,0 µm x 1,0 µm

La surface du T117 présente une texture granuleuse. La taille moyenne des grains est inférieure à 100 nm. La surface du T119 paraît plus lisse. Nous pouvons noter la présence de trous. Pour une meilleure comparaison des morphologies du PP vierge et des matériaux PP renforcé, nous avons construit les vues 3D correspondantes aux images topographiques sur $(1,0 \times 1,0) \mu m^2$ en imposant une échelle commune sur le signal de hauteur (Z). Les vues 3D figurent dans le Tableau 97.

A l'observation de ces images, les différences de topographie entre les matériaux sont plus nettes. En fait, nous observons une morphologie de surface particulière pour chacun des matériaux. La surface du PP non chargé est plane, peu rugueuse mais présente quelques aspérités que nous attribuons à la présence d'impuretés et/ou d'un marquage issu de la mise en forme du matériau. Le T119 présente une surface ondulée constituée d'une succession de « bosses » et de « vallées » caractérisée par une différence de hauteur maximale Z_{max} de 85,2 nm. Cela lui confère une rugosité R_q plus importante. Le matériau T117 présente une surface granuleuse plus rugueuse.

Matériau	PP	T119	T117
vue 3D (0 < Z < 150 nm)			
$\mathbf{Z}_{moy}\left(\mathbf{nm} ight)$	23,6	63,3	57,5
Z _{max} (nm)	41,0	85,2	143,5
$\mathbf{R}_{q}\left(\mathbf{nm}\right)$	3,8	14,0	20,7

Tableau 97 : Données topographiques par AFM

III.2. Essais préliminaires

Les essais préliminaires d'activation de surface des matériaux « PERF » ont été effectués dans le réacteur dit « réacteur de laboratoire ». L'objectif de ces essais préliminaires est d'évaluer les effets d'un grand nombre de « paramètres plasma » sur les propriétés de surface de matériaux PP renforcé. Pour étudier l'influence de la puissance P et du temps d'exposition au plasma t sur l'évolution des propriétés des surfaces traitées, deux valeurs pour chaque paramètre sont choisies. La combinaison des valeurs de ces deux paramètres nous permet d'évaluer l'influence du paramètre énergie du traitement donnée par :

$$E = P \times t$$
 Eq. 46

avec : E : énergie en J

P : puissance de la décharge en W

t : temps de traitement en s

Le Tableau 98 regroupe les quatre combinaisons de paramètres temps/puissance sélectionnées. Nous avons testé quatre compositions de gaz plasmagène, soit : plasma Ar, plasma O_2 , plasma Ar+ O_2 dans des proportions volumiques Ar: O_2 égales à 1:2 et 2:1. Quelle que soit la composition du gaz plasmagène, le flux total de gaz entrant dans l'enceinte de traitement est fixé à 300 sccm pour travailler à des valeurs de pression identiques.

Temps de traitement t (min)	Puissance P (W)	Energie plasma E (kJ)
2	100	12
2	300	36
10	100	60
10	300	180

Tableau 98 : Récapitulatif des conditions de traitement plasma sélectionnées

Le Tableau 99 nous donne les valeurs d'énergie γ_s et γ_s^p des surfaces de PPcarb et PPtalc non soumis au plasma mais dégraissées aux ultrasons dans une solution 50/50 d'éthanol et d'acétone. Il s'agit des valeurs références qui nous permettent d'évaluer l'efficacité des traitements plasma.

Matériau	$\gamma_{s} (\mathbf{mJ.m}^{-2})$	γ_{s}^{p} (mJ.m ⁻²)
PPcarb	31,0	1,0
PPtalc	29,0	1,5

Tableau 99 : Valeurs de γ_s et γ_s^p des matériaux PPcarb et PPtalc non traités

Les valeurs de γ_s et en particuliers de γ_s^p de ces deux matériaux sont très faibles et sont caractéristiques des polymères présentant des propriétés de surface hydrophobes comme le PP ou le PE.

En considérant chaque composition de gaz séparément, nous présenterons successivement l'évolution des propriétés de surface des matériaux en terme d'énergie de surface; et en particulier de la composante polaire relative aux propriétés hydrophiles, puis leur classement au test d'adhérence ASTM D3359-02. Enfin, nous ferons une discussion sur la globalité des résultats avant d'appréhender la caractérisation par XPS et AFM de formulations à matrice PP industrielles fournies par *Schneider Electric* et traitées dans un réacteur de plus grand volume.

III.2.1. Mesures d'énergie de surface

III.2.1.1. Plasma Ar

La Figure 94 nous présente l'évolution de l'énergie de surface totale γ_s et de sa composante polaire γ_s^p des matériaux en fonction du paramètre E, défini par l'équation 14, exprimant la quantité d'énergie fournie au gaz pendant la durée du traitement.



Figure 94 : Evolution des propriétés de surface du PPcarb (a) et du PPtalc (b) en fonction de l'énergie $(\Phi_{Ar} = 300 \text{ sccm}) - \blacksquare : \gamma_s; \blacktriangle : \gamma_s^p$

Globalement et par rapport aux références non traitées, les différentes combinaisons puissance de la décharge/temps de traitement sélectionnées améliorent les propriétés de surface des matériaux PPcarb et PPtalc ; et en particulier γ_s^p relative au caractère hydrophile d'une surface.

D'un matériau à un autre, les résultats sont très différents dans des conditions de traitement identiques. Pour le PPcarb, comme pour le PPtalc, une comparaison des valeurs de γ_s^p basée sur la valeur du paramètre E ne nous permet pas d'établir une corrélation directe. L'exploitation de ces résultats doit se faire en considérant l'effet sur les propriétés de surface d'une augmentation de la puissance de la décharge à temps de traitement « court », c'est-à-dire 2 min ou « long », en l'occurrence 10 min. Et inversement, il s'agit d'évaluer l'effet d'une augmentation du temps de traitement à puissance « faible », c'est-à-dire 100 W, ou « moyenne » à 300 W.

Dans le Tableau 100 sont reportés les effets d'une augmentation de la puissance de la décharge pour une durée de traitement fixée à 2 min ou 10 min.

Tableau 100 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de P de 100 à 300 W pour t = 2 ou 10 min

Xatérian	Temps de traitement			
Materiau	2 min	10 min		
PPcarb		stable		
PPtalc				

Pour un temps d'exposition de 2 min aux espèces actives du plasma, une augmentation de puissance se traduit par une augmentation de γ_s^p pour le PPcarb. Pour le PPtalc les effets sont inverses. Pour le PPcarb, les effets sont négligeables pour un temps de traitement de 10 min. A l'inverse nous enregistrons une augmentation de γ_s^p pour le PPtalc.

Nous avons reporté les effets d'une augmentation de la durée du traitement à 100 W ou 300 W dans le Tableau 101.

Tableau 101 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de t de 2 à 10 min pour P = 100 ou 300 W

Motóriou	Puissance de la décharge					
Materiau	100 W	300 W				
PPcarb						
PPtalc						

A une puissance de 100 W, les valeurs de γ_s^p du PPcarb sont fortement accrues lorsque le temps de traitement augmente de 2 à 10 min. Les effets sont moins marqués pour le PPtalc. A l'inverse, les augmentations de γ_s^p du PPtalc sont beaucoup plus fortes que celles du PPcarb à 300 W.

III.2.1.2. Plasma O₂

La Figure 95 nous présente l'évolution de γ_s et de γ_s^p en fonction du paramètre E. Comme précédemment, les différentes combinaisons puissance/temps des plasmas O₂ améliorent les propriétés de surface des matériaux PPcarb et PPtalc par rapport aux références non traitées.



Figure 95 : Evolution des propriétés de surface du PPcarb (a) et du PPtalc (b) en fonction de l'énergie plasma $(\Phi_{O_2} = 300 \text{ sccm}) - \blacksquare : \gamma_s; \blacktriangle : \gamma_s^p$

Comme pour les traitements par plasma Ar, nous ne pouvons pas établir de corrélation simple décrivant l'évolution de γ_s^p en fonction du paramètre E. Nous allons donc évaluer les effets de l'augmentation d'un paramètre (temps ou puissance) sur les valeurs de γ_s^p ; l'autre paramètre restant constant.

Le Tableau 102 résume, pour les deux matériaux, les effets sur γ_s^p d'une augmentation de la puissance de la décharge pour une durée de traitement de 2 ou 10 min.

Matániau	Temps de traitement			
	2 min	10 min		
PPcarb	faible			
PPtalc	faible			

Tableau 102 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de P de 100 à 300 W pour t = 2 ou 10 min

Pour un temps de traitement de 2 min, nous enregistrons une légère augmentation de γ_s^p du PPcarb (environ +4 mJ.m⁻²). A l'inverse, le PPtalc présente une légère baisse de γ_s^p . Pour un temps de traitement de 10 min, les deux matériaux présentent des valeurs de γ_s^p en forte hausse.

Dans le Tableau 103 sont reportés les effets d'une augmentation du temps de traitement à une puissance de 100 ou 300 W.

Natóriau	Puissance de la décharge		
Materiau	100 W	300 W	
PPcarb	faible		
PPtalc	faible		

Tableau 103 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de t de 2 à 10 min pour P = 100 ou 300 W

Pour les deux matériaux, une augmentation du temps de traitement de 2 à 10 min à une puissance de 100 W se traduit par une légère baisse de γ_s^{p} . Pour une puissance de 300 W, les deux matériaux présentent des valeurs de γ_s^{p} en forte hausse. Pour les deux matériaux PP renforcé, les valeurs maximales de γ_s^{p} sont obtenues à 300 W pour un temps d'exposition du matériau au plasma O₂ de 10 min.

III.2.1.3. Plasma Ar+O₂ avec Ar:O₂ = 2:1

Les résultats sont présentés sur la Figure 96. Quelles que soient les conditions temps/puissance sélectionnées, les propriétés de surface des matériaux traités par un plasma Ar+O₂ avec un ratio Ar:O₂ égal à 2:1 sont améliorées par rapport aux références non traitées. Les valeurs de γ_s^p ne sont pas corrélées à l'évolution de E et diffèrent d'un matériau à un autre.



Figure 96 : Evolution des propriétés de surface du PPcarb (a) et du PPtalc (b) en fonction de l'énergie plasma $(\Phi_{Ar} = 200 \text{ sccm et } \Phi_{O_2} = 100 \text{ sccm}) - \blacksquare : \gamma_s; \blacktriangle : \gamma_s^p$

Comme précédemment avec les plasmas de gaz pur, notre analyse de ces résultats va se limiter à l'évaluation des effets de l'augmentation d'un paramètre (temps ou puissance) sur les valeurs de γ_s^{p} ; l'autre paramètre restant constant.

Le Tableau 104 rassemble, pour les deux matériaux, les effets sur γ_s^p d'une augmentation de la puissance de la décharge pour une durée de traitement de 2 ou 10 min. Pour les deux matériaux, une augmentation de la puissance de la décharge de 100 à 300 W pour un temps de traitement de 2 min se traduit par une légère baisse de γ_s^p . Pour un temps de traitement de 10 min, la valeur de γ_s^p du PPcarb augmente sensiblement (+6 mJ.m⁻²). Les effets sont beaucoup plus marqués pour le PPtalc (+24 mJ.m⁻²).

Natáriau	Temps de	e traitement
Materiau	2 min	10 min
PPcarb	faible	
PPtalc	faible	

Tableau 104 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de P de 100 à 300 W pour t = 2 ou 10 min

Nous avons reporté les effets d'une augmentation du temps de traitement à 100 ou 300 W dans le Tableau 105.

Tableau 105 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de t de 2 à 10 min pour P = 100 ou 300 W

Natárian	Puissance de la décharge				
Materiau	100 W	300 W			
PPcarb					
PPtalc	faible				

A 100 W, l'augmentation du temps de traitement se traduit par une baisse de γ_s^{p} du PPcarb (~8 mJ.m⁻²). Au contraire, nous enregistrons une légère augmentation de γ_s^{p} du PPtalc (+2 mJ.m⁻²). A 300 W, l'augmentation du temps de traitement se traduit par une hausse de γ_s^{p} du PPcarb (+10 mJ.m⁻²). Les effets sont similaires mais beaucoup plus marqués pour le PPtalc (+26 mJ.m⁻²). Pour les deux matériaux PP renforcé, les valeurs maximales de γ_s^{p} sont obtenues à 300 W pour un temps d'exposition de 10 min.

III.2.1.4. Plasma Ar+O₂ avec Ar:O₂ = 1:2

La Figure 97 présente l'évolution des valeurs de γ_s et γ_s^p des matériaux en fonction du paramètre E. Les matériaux traités présentent des valeurs de γ_s et γ_s^p supérieures à celles des références non traitées.



Figure 97 : Evolution des propriétés de surface du PPcarb (a) et du PPtalc (b) en fonction de l'énergie plasma $(\Phi_{Ar} = 100 \text{ sccm et } \Phi_{O_2} = 200 \text{ sccm}) - \blacksquare : \gamma_s; \blacktriangle : \gamma_s^p$

Les effets sur γ_s^p d'une augmentation de la puissance de traitement pour les deux durées d'exposition au plasma Ar+O₂ (Ar:O₂ = 2:1) sont résumés dans le Tableau 106.

	Temps de traitement			
Materiau	2 min	10 min		
PPcarb				
PPtalc				

Tableau 106 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de P de 100 à 300 W pour t = 2 ou 10 min

Pour un temps d'exposition de 2 min aux espèces actives du plasma, une augmentation de puissance se traduit par une forte baisse de γ_s^{p} du PPcarb (~12 mJ.m⁻²). Pour le PPtalc, les effets sont inverses (+10 mJ.m⁻²). Pour un temps de traitement de 10 min, les deux matériaux présentent des valeurs de γ_s^{p} en forte hausse.

Les effets d'une augmentation du temps de traitement à 100 ou 300 W sont reportés dans le Tableau 107.

Tableau 107 : Influence sur γ_s^p d'une augmentation de t de 2 à 10 min pour P = 100 ou 300 W

Natárian	Puissance de la décharge			
Materiau	100 W	300 W		
PPcarb				
PPtalc				

A 100 W, l'augmentation du temps de traitement se traduit par une baisse de γ_s^{p} du PPcarb (~6 mJ.m⁻²). Au contraire, nous enregistrons une augmentation de γ_s^{p} du PPtalc (+8 mJ.m⁻²). A 300 W, l'augmentation du temps de traitement se traduit par une forte hausse de γ_s^{p} du PPcarb (+20 mJ.m⁻²). Les effets sont similaires mais moins marqués pour le PPtalc (+12 mJ.m⁻²). Pour les deux matériaux PP renforcé, les valeurs maximales de γ_s^{p} sont obtenues à 300 W pour un temps d'exposition de 10 min.

III.2.2. Caractérisation des propriétés adhésives

III.2.2.1. Plasma Ar

Les résultats au test d'adhérence obtenus par les matériaux PPcarb et PPtalc traités avec un plasma Ar sont présentés dans le Tableau 108. Pour le PPcarb, l'adhérence de la couche de peinture est maximale (**5B**) à la surface des éprouvettes exposées pendant 10 min à une décharge de 100 W. Le classement **4B** est obtenu avec un temps de traitement de 2 min quelle que soit la puissance de la décharge. Le traitement de 10 min à 300 W est totalement inefficace (**0B**). La peinture se retire complètement autour de la zone quadrillée. Il est à noter cependant que nous n'avons pas rencontré de problème au moment de la mise en peinture. Cette dernière a complètement mouillé la surface de la plaque traitée. En conclusion, deux conditions opératoires de traitement par plasma Ar permettent d'améliorer les propriétés adhésives du PPcarb. Soit on expose le matériau à une décharge de 100W pendant au minimum 2 minutes, soit on expose ce dernier à une décharge de plus forte puissance sur une durée maximale de 2 minutes.



Tableau 108 Adhérence des matériaux PPcarb et PPtalc traités plasma froid - $\Phi_{Ar} = 300$ sccm

Pour les matériaux PPtalc soumis aux mêmes conditions de traitement, les résultats sont nettement moins bons. Au mieux, le PPtalc obtient le classement 3B avec un traitement de 2 min à 100 W. L'adhérence de la peinture à la surface du PPtalc traité à une puissance de 300W se dégrade.

III.2.2.2. Plasma O₂

Le Tableau 109 présente les classements au test d'adhérence des matériaux PPcarb et PPtalc en fonction des conditions de temps et de puissance sélectionnées. Le PPcarb traité pendant 10 min à 300 W est classé **4B**. Les autres matériaux obtiennent un classement caractéristique d'une adhérence faible ou moyenne (**2B** ou **3B**). Les matériaux PPtalc traités avec un plasma O_2 à 100 W obtiennent un classement **3B** pour une durée de traitement de 2 ou 10 min. Nous remarquons une dégradation de l'adhérence à 300 W pour un traitement de 10 min.



Tableau 109 : Adhérence des matériaux PPcarb et PPtalc traités plasma froid $\Phi_{O_2} = 300$ sccm

III.2.2.3. Plasma Ar+O₂ avec Ar:O₂ = 2:1

Pour une puissance de traitement de 100 W, les matériaux PPcarb obtiennent un classement 3B caractéristique d'une adhérence moyenne (cf. : Tableau 110).

Tableau 110 : Adhérence des matériaux PPcarb et PPtalc traités plasma froid $\Phi_{Ar} = 200$ sccm et $\Phi_{O_2} = 100$ sccm

		Temps de traitement (min.)				
		2	2	10		
aitement (W)	100	3B	4B		3B	
Puissance de tr	300					

L'adhérence est optimale à 300 W (classement **4B**). Le traitement de 2 min à 100 W apporte un classement **4B** au matériau PPtalc. Pour un même temps de traitement mais à une puissance de 300 W, le PPtalc passe **5B**. Des temps de traitement plus longs entraînent une dégradation de l'adhérence.

III.2.2.4. Plasma Ar+O₂ avec Ar:O₂ = 1:2

Le PPcarb traité pendant 2 min à 100 W est classé **3B** (cf. : Tableau 111). Une augmentation du temps de traitement de 2 à 10 min améliore l'adhérence du PPcarb qui se classe **4B**. Avec une décharge de 300 W, le classement du PPcarb passe de **3B** à **4B** et de **4B** à **5B**, respectivement pour des temps de traitement de 2 ou 10 min. Les traitements de 10 min à 100 ou 300 W apportent un classement **5B** au PPtalc. Avec des temps de traitement de 2 min, l'adhérence est faible (**2B**) ou moyenne (**3B**).



Tableau 111 : Adhérence des matériaux PPcarb et PPtalc traités plasma froid $\Phi_{Ar} = 100$ sccm et $\Phi_{O2} = 200$ sccm

III.2.3. Discussion

Les valeurs de γ_s et γ_s^p ainsi que le classement au test d'adhérence des matériaux PPcarb et PPtalc traités dans les quatre conditions de temps et de puissance avec les deux gaz utilisés soit purs, soit en mélange 1:2 ou 2:1 sont rassemblées dans le Tableau 112.

Avec un traitement de 2 min. à une puissance de 100 W, le matériau PPcarb obtient le classement **3B** caractéristique d'une adhérence moyenne avec un plasma composé d'Ar pur ou en mélange avec O_2 . Avec un plasma O_2 , l'adhérence est plus faible (**2B**). Le meilleur classement du matériau PPtalc est **4B** avec un plasma Ar/O_2 de composition Ar/O_2 égale à 2:1. Globalement avec ces conditions de traitement, les matériaux PPtalc obtiennent un meilleur classement au test d'adhérence que les matériaux PPcarb.

Si on s'intéresse aux résultats obtenus avec les décharges plasma de 300 W pendant 10 min. on remarque que pour le PPcarb, le traitement qui apporte la valeur de γ_s^p la plus élevée est le plasma O₂. Dans les autres conditions de traitement, γ_s^p est stable autour de 19,0 mJ.m⁻². En ce qui concerne γ_s , les valeurs les plus fortes sont obtenues avec les plasmas de gaz purs. Pour le PPtalc, les valeurs maximales de γ_s^p sont obtenues avec le plasma Ar et le plasma Ar+O₂ avec le ratio Ar/O₂ égal à 2:1. Celles obtenues avec le plasma O₂ et le plasma Ar+O₂ sont inférieures de 10 mJ.m⁻². Nous enregistrons une baisse de γ_s lorsque la concentration en O₂ dans le mélange Ar+O₂ augmente. Les valeurs de γ_s sont plus élevées de 10 à 20 mJ.m⁻² avec les plasmas de gaz purs.

Traitement	Matériau	Plasma	$\gamma_{s} (mJ.m^{-2})$	γ_{s}^{p} (mJ.m ⁻²)	Adhérence
		plasma Ar	42,5	5,1	3B
	PPcarb	plasma Ar+O ₂ Ar/O ₂ = 2:1	49,5	12,3	3B
	11 curb	plasma $Ar+O_2$ $Ar/O_2 = 1:2$	65,8	28,3	3B
2 min. – 100 W		plasma O ₂	47,8	12,4	2B
E = 1,2 kJ		plasma Ar	41,1	9,9	3B
	PPtalc	plasma Ar+O ₂ Ar/O ₂ = 2:1	53,4	13,3	4B
	1 T tule	plasma $Ar+O_2$ $Ar/O_2 = 1:2$	49,3	6,6	3B
		plasma O ₂	49,4	15,4	3B
		plasma Ar	60,4	21,8	5B
	DDoorh	plasma Ar+O ₂ Ar/O ₂ = 2:1	44,2	4,2	3B
	11 carb	plasma $Ar+O_2$ $Ar/O_2 = 1:2$	54,1	13,6	5B
10 min. – 100 W		plasma O ₂	51,7	10,9	3B
E = 6,0 kJ		plasma Ar	58,5	16,1	2B
	PPtalc	plasma Ar+O ₂ Ar/O ₂ = 2:1	42,8	15,4	3B
		plasma $Ar+O_2$ $Ar/O_2 = 1:2$	47,8	14,4	5B
		plasma O ₂	46,2	13,7	3B

Tableau 112 : Evolution des propriétés de surface des matériaux PPcarb et PPtalc en fonction du gaz plasmagène

Traitement	Matériau	Plasma	$\gamma_{s} \left(mJ.m^{-2} \right)$	$\gamma_s^{\ p} \left(\textbf{mJ.m}^{-2} \right)$	Adhérence
		plasma Ar	49,7	11,8	4B
	PPcarb	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 2:1	45,5	8,4	4B
	11 curb	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 1:2	43,2	7,1	2B
2 min. – 300 W		plasma O2	50,4	15,9	3B
E = 3,6 kJ		plasma Ar	40,3	1,7	0B
	PPtalc	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 2:1	48,5	11,5	5B
	1 i tuic	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 1:2	49,3	16,1	2B
		plasma O2	47,9	11,3	4B
		plasma Ar	62,1	20,5	0B
	PPcarb	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 2:1	58,9	18,3	4B
	11 carb	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 1:2	55,1	19,5	5B
10 min – 300 W	_	plasma O2	61,6	28,7	4B
E = 18,0 kJ		plasma Ar	72,5	38,4	0B
	PPtalc	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 2:1	55,8	37,6	3B
	1 I taic	plasma Ar+O2 Ar/O2 = 1:2	52,8	29,3	5B
		plasma O2	65,9	29,0	2B

Tableau 112 (suite)

Nous pouvons remarquer l'absence de corrélation simple entre les valeurs de γ_s ou γ_s^p des matériaux traités et leur classement au test d'adhérence. Prenons par exemple les résultats obtenus pour le PPcarb avec les plasmas O₂ et Ar : malgré une surface présentant un caractère hydrophile plus marqué avec le plasma O₂, l'adhérence de la peinture y est plus faible.

III.3. Utilisation du réacteur « semi industriel »

Le temps de traitement constitue à première vue le seul paramètre pour lequel nous enregistrons des effets identiques sur l'évolution de la composante polaire de l'énergie de surface des deux matériaux quels que soient la puissance de la décharge et le gaz plasmagène. En utilisant le classement des matériaux au test d'adhérence ASTM D3359-02 comme critère de sélection des paramètres expérimentaux des traitements plasma, les premiers résultats exposés dans ce chapitre indiquent que le mélange $Ar+O_2$ avec $Ar:O_2$ égal à 1:2 constitue la composition de gaz plasmagène la plus efficace. Ce

mélange de gaz sera utilisé pour traiter les formulations industrielles T117 et T119 développées par *Schneider Electric*.

III.3.1. Résultats au test d'adhérence (ASTM D3359-02)

Cette partie de l'étude consiste à comparer les propriétés adhésives des matériaux traités dans le réacteur de laboratoire avec celles des matériaux traités avec l'équipement que nous pouvons qualifier de « semi industriel » compte tenu de ses dimensions (cf. Tableau 86 page 172). L'objectif étant de déterminer, si cela est possible, des conditions de traitement (temps et puissance) parfaitement transposables d'une configuration à une autre. Pour travailler dans des conditions de pression identiques dans le but de masquer l'influence de ce paramètre expérimental, les débits de gaz injectés dans le réacteur semi industriel sont quatre fois plus élevés.

Les classements au test d'adhérence sont rassemblés dans le Tableau 113. Nous pouvons tirer deux conclusions à partir de ces résultats. La première est qu'il très difficile voire impossible, pour un réacteur donné, de fixer des paramètres de traitement permettant l'obtention d'un classement optimal pour deux matériaux de composition différente. La seconde concerne l'adaptabilité des conditions opératoires de puissance et de temps de traitement d'un équipement à un autre. Dans les mêmes conditions de pression et pour un même gaz plasmagène, nos résultats montrent que cette adaptabilité est impossible.

	cha	charge minérale		CaCO ₃		alc
P (W)	t (min)	E (kJ)	L*	SI**	L*	SI**
100	2	1,2	3B	5B	3B	4B
300	2	3,6	2B	3B	2B	3B
100	10	6,0	5B	3B	5B	5B
300	10	18,0	5B	4B	5B	3B

Tableau 113 : Résultats adhérence ASTM D3359-02

*L : traité dans le réacteur de laboratoire (matériaux PERF)

**SI : traité dans le réacteur semi industriel (matériaux SCHNEIDER)

III.3.2. Propriétés retard au feu

Nous allons maintenant présenter les résultats aux tests de combustion des matériaux T117 et T119 traités par plasma puis revêtus d'une couche de peinture intumescente et les comparer aux résultats obtenus par des matériaux revêtus mais non traités au préalable. Les matériaux sont exposés pendant 10 minutes à une décharge de 100 W. A la surface des matériaux traités, l'épaisseur de la couche de peinture est homogène et n'excède pas 100 µm.

Le test au fil incandescent est réalisé sur deux éprouvettes à la température de 960°C. Le Tableau 114 présente les résultats au test au fil incandescent des matériaux T117.

Matáriau		Critères du test			Passa la tast	
Materiau		$\mathbf{t}_{i}\left(\mathbf{s} ight)$	t _e (s)	h (cm)	i asse le test	
Non traité	Eprouvette 1	0	16	2	Non	
	Eprouvette 2	1	> 60	15	INOII	
Traité plasma	Eprouvette 1	3	33	13	Non	
	Eprouvette 2	0	> 60	12		

Tableau 114 : Résultats au test au fil incandescent des matériaux T117

Avant de détailler les résultats de ces tests, la Figure 98 (a) nous indique que la couche de peinture n'est pas homogène à la surface du matériau non traité. Certaines zones de la plaque ne sont pas recouvertes (\triangle) car la peinture s'est rétractée lors de son application. Après séchage de l'éprouvette, l'épaisseur de la couche de peinture peut être, localement, largement supérieure à 100 µm. Pour l'éprouvette n°1 de la référence non traitée, le fil incandescent a été appliqué sur une zone de la plaque où la couche de peinture est plus épaisse. Cette éprouvette a passé le test avec succés malgré une adhérence nulle (classement **0B**) de cette couche de peinture. Pour l'éprouvette n°2, le fil incandescent a été appliqué sur une zone où la couche de peinture est plus fine et non adhérente. L'éprouvette s'est enflammée et les flammes se sont propagées verticalement jusqu'à rupture de l'éprouvette comme indiqué sur la Figure 98 (a). Une seule éprouvette sur les deux testées a passé avec succés le test au fil incandescent ; ce qui ne permet pas une validation de la formulation.

Pour le matériau T117 traité, la couche de peinture est parfaitement homogène à la surface des deux éprouvettes (cf. Figure 98 (b)) et son adhérence est maximale (**5B** - cf. Tableau 113 page 205). Mais seule l'éprouvette n°1 valide l'essai. Pour l'éprouvette n°2, t_e est supérieur à 60s et les flammes se sont propagées verticalement depuis le point de contact avec le fil incandescent jusqu'à l'extrémité de la plaque. La formulation T117 traitée par plasma ne valide donc pas le test au fil incandescent.



Figure 98 : Photographies des éprouvettes T117 testées (a) : T117 non traité - (b) : T117 traité

Matáriau		Critères du test			Dosso lo tost	
Materiau		$\mathbf{t_{i}}\left(\mathbf{s}\right)$	t _e (s)	h (cm)	i asse le test	
New two 14	Eprouvette 1	5	29	3	Oui	
Non traite	Eprouvette 2	3	20	2		
Troité plasma	Eprouvette 1	0	30	3	Oui	
Trane plasma	Eprouvette 2	1	30	2	Our	

Le Tableau 115 présente les résultats au test au fil incandescent des matériaux T119.

Tableau	115:	Résultats	au test au	fil	incandescent	des	matériaux T1	19
1 abican	115.	nconnus	an icsi an	J **	meanaescem	uco	maner and 11.	

Comme pour le matériau T117 non traité, la couche de peinture n'est pas homogène à la surface du matériau T119 non traitée (cf. Figure 99 (a)) car la peinture s'est rétractée lors de son application. Certaines zones des plaques ne sont donc pas recouvertes (Δ). Malgré l'adhérence nulle de la peinture à la surface des deux éprouvettes, celles-ci valident le test au fil incandescent. Les éprouvettes se sont enflammées au point de contact mais les flammes ne se sont pas propagées (t_e < 30s). Nous ne connaissons pas précisément l'épaisseur de la couche de peinture au point de contact. Mais comptetenu de la forte rétractation de la peinture au moment de son application, il est certain que l'épaisseur de la couche de peinture, après séchage, peut localement excéder 100 µm. Et précisément, nous avons choisi d'appliquer le fil incandescent à des zones bien revêtues des éprouvettes.

Comme pour le matériau T117 traité, la couche de peinture est parfaitement homogène à la surface des deux éprouvettes du matériau T119 traité (cf. Figure 99 (b)) mais son adhérence est moyenne (**3B** - cf. Tableau 113 page 205). Malgré des propriétés adhésives plus faibles, en comparaison avec le matériau T117, cette formulation valide le test au fil incandescent. Les deux éprouvettes se sont enflammées au point de contact mais les flammes ne se sont pas propagées ($t_e = 30s$). Nous pouvons noter que les hauteurs de flammes pour cette référence sont nettement inférieures à celles mesurées pour le matériau T117. Les propriétés FR de nos matériaux revêtus ne dépendent pas uniquement de l'épaisseur de la couche de peinture et de son adhérence, mais également de la nature des renforts minéraux incorporés au PP.



Figure 99 : Photographies des éprouvettes T119 testées (a) : T119 non traité - (b) : T119 traité

III.3.3. Caractérisation

III.3.3.1. Composition de surface et mouillabilité

Nous rappelons que les matériaux T117 et T119 ont été traités pendant 10 minutes par un plasma créé par une décharge de 100 W dans un mélange $Ar+O_2$ avec un ratio $Ar:O_2$ égal à 1:2 (ratio volumique). Pour étudier l'influence des renforts minéraux incorporés au PP, des plaques de PP vierge sont traitées dans les mêmes conditions. Les compositions atomiques de surface déterminées par XPS sont présentées dans le Tableau 116.

Matérian	nia		Après traitement		Avant traitement		
Materiau pi		E _l (eV)	FWHM (eV)	[At] %	E _l (eV)	FWHM (eV)	[At] %
	F_{1s}	689,2	2,2	0,2	689,6	1,8	0,3
	O_{1s}	532,9	2,4	20,5	532,4	1,8	4,7
PP	N_{1s}	401,9	2,4	1,2	_	_	_
	C_{1s}	285,0	1,8	76,0	285,0	1,4	90,6
	Si_{2p}	103,8	2,2	2,1	102,2	1,8	4,4
	F_{1s}	689,7	2,0	0,6	689,7	2,0	0,5
	O_{1s}	533,0	2,2	28,6	532,5	2,0	6,9
T117	N_{1s}	402,4	2,4	0,9	_	_	_
	C_{1s}	285,0	1,8	60,0	285,0	1,4	88,8
	Si_{2p}	103,7	2,8	9,9	102,4	2,4	3,8
	F_{1s}	_	_	_	689,0	1,4	0,2
	O_{1s}	532,9	2,4	23,0	532,4	2,4	5,2
T119	N_{1s}	402,2	2,4	1,1	_	_	_
	Ca_{2p}	348,1	1,8	0,7	_	_	_
	C_{1s}	285,0	1,8	73,0	285,0	1,4	93,1
	Si_{2p}	103,8	2,2	2,2	102,5	2,8	1,5

Tableau 116 : Composition atomique des matériaux traités plasma déterminée par XPS

Pour le PP vierge, du fluor et de l'azote sont détectés en quantité de traces. Les concentrations atomiques de surface en carbone et en silicium diminuent après traitement passant respectivement de 90,6% à 76,0% et de 4,4% à 2,1%. Au contraire, la concentration en oxygène augmente fortement passant de 4,7% à 20,5%.

Pour le matériau T117, des traces de fluor et d'azote sont détectées. La concentration en carbone chute de 88,8% à 60,0%. Par contre, la concentration en silicium croît jusque 9,9%. Comme pour le matériau PP vierge, la concentration en oxygène augmente fortement pour atteindre 28,6%.

Pour le matériau T119, comme pour les matériaux PP vierge et T117, des traces d'azote sont détectées après traitement plasma. Par contre, le fluor n'est plus détecté. Les concentrations en oxygène et en silicium augmentent, passant respectivement de 5,2% à 23,0% et de 1,5% à 2,2%. Nous notons

également une forte baisse de la concentration en carbone qui passe de 93,1% à 73,0%. Du calcium apparaît après traitement en quantité de traces.

Les fortes augmentations des concentrations atomiques en oxygène mesurées à la surface des matériaux témoignent de l'efficacité oxydante du traitement par plasma de mélange Ar+O₂. Cette oxydation des couches de surface des matériaux se traduit par un déplacement du pic Si_{2p} qui passe de 102,4 \pm 0,2 eV pour les références non traitées à 103,8 \pm 0,1 eV après traitement. Le pic O_{1s} présente un déplacement chimique de +0,5 eV environ. En ce qui concerne C_{1s}, le pic n'est plus symétrique autour de sa valeur d'E₁ expérimentalement fixée à 285,0 eV et on note un élargissement de la largeur à mi-hauteur qui passe de 1,4 eV à 1,8 eV. Cela témoigne de la détection de groupements carbone oxydés non observés à la surface des matériaux avant traitement.



Les courbes de reconvolution du pic C_{1s} sont présentées sur la Figure 100.

La composition atomique en fonctionnalités carbone oxydées est déterminée en calculant la contribution de chaque composante exprimée en % et définie comme le rapport de l'aire sous l'enveloppe de la composante sur l'aire totale sous l'enveloppe du pic C_{1s} . Les résultats sont reportés dans le Tableau 117.

			Groupe fonction	nel		
Matériau	C–R	R– <mark>C</mark> –O–R'	R– <mark>C</mark> (R')=O	R– <mark>C</mark> (=O)O–R'	O–CO – O	
		$\mathbf{R}, \mathbf{R'} = \mathbf{H}, $ alkyle				
PP	80,2	8,0	5,3	4,7	1,8	
T117	79,5	9,1	5,0	4,6	1,8	
T119	77,7	9,5	5,2	5,2	2,4	

Tableau 117 : Résultats de la reconvolution du C_{1s}

Les groupements hydroxyles et éthers représentent entre 40% et 44% des fonctionnalités carbone oxydées créées à la surface des matériaux PP. Les groupements carbonyles, carboxyles et carbonates apparaissent à des concentrations plus faibles. Les différences de composition entre les matériaux sont peu marquées. La concentration en carbonate légèrement plus élevée pour le matériau T119 s'explique par l'apparition du CaCO₃ incorporé au PP. Si on calcule la contribution globale des fonctionnalités carbone oxydées C_{ox} , celle-ci diffère peu d'un matériau à un autre avec une différence maximale de 2,5 % entre le PP et le T119.

Pour suivre l'évolution de structure du composé polysiloxane observé à la surface des matériaux non traités, dont nous avons précisé l'influence sur la mouillabilité, nous avons reconvolué le pic Si_{2p} à l'aide de la fonction définie par l'équation 15. Les valeurs des paramètres fixes a_1 , a_2 et a_3 sont rassemblées dans le Tableau 95. Les courbes reconvoluées sont présentées sur la Figure 101.





Figure 101 : Reconvolution du pic Si_{2p} des matériaux traités plasma

```
(a): \underline{PP} - (b): T117 et (c): T119: Si_{org} - : Si_{min}
```

L'enrichissement de surface en composés oxydés type SiO_x est caractérisé par l'augmentation de la composante Si_{min} à 104,0 eV. Pour le matériau T117 la contribution de Si_{min} est plus limitée mais peut s'expliquer par l'apparition de la charge dont nous n'avons pas tenu compte lors de la reconvolution du signal Si_{2p} . Pour le talc, $E_l(Si_{2p})$ apparaît à 103,1 eV [cliii]. Les valeurs de Si_{org} , les classements au test d'adhérence et les valeurs de θ_{eau} des matériaux sont rassemblés dans le Tableau 118.

Donnéog		Matériau	
Donnees	РР	T117	T119
θ_{eau} (°)	$21,3 \pm 2,0$	$41,0 \pm 2,0$	$37,4 \pm 3,0$
Adhérence	non testée	5B	3B
Si _{org} (%)	16	40	17

Tableau 118 : Evolution de la mouillabilité en fonction de la composition de surface

Exposées au plasma Ar+O₂, les surfaces des matériaux PP présentent des valeurs de θ_{eau} en forte baisse. Le classement au test d'adhérence passe de **0B** à **3B** (adhérence moyenne) et de **0B** à **5B** (adhérence maximale), respectivement pour le T117 et le T119. Cela est lié à l'augmentation de la polarité des surfaces par oxydation, en particulier du composé polysiloxane. Cela se traduit par la baisse de la contribution au pic Si_{2p} de la composante Si_{org} relative aux motifs (CH₃)₂SiO_{2/2} au profit de la composante Si_{min} relative aux espèces SiO_x. Mais les propriétés de mouillabilité et d'adhésion ne dépendent pas uniquement du degré d'oxydation du composé polysiloxane. En effet, nous enregistrons un écart de 15° entre les valeurs de θ_{eau} du PP vierge et du T119 alors que les valeurs de Si_{org} calculées sont égales à 1% près. A l'inverse, les valeurs de θ_{eau} des matériaux T117 et T119 sont très proches bien que la concentration en espèces SiO_x soit plus faible pour le T117. Précédemment, nous avons déterminé la composition de surface en fonctionnalités carbone oxydées (cf. Tableau 117). Les différences sont peu marquées et ne permettent pas d'expliquer ces résultats.

III.3.3.2. Evolution de la topographie en fonction des conditions de traitement

La Figure 102 présente les images AFM des matériaux PP vierge traités par plasma. La surface du PP vierge exposé pendant 2 min à un plasma de 100 W (**a**) présente une texture granuleuse. Les marques (« fosses », trous et agrégats d'impuretés) issues du thermoformage des plaques sont encore visibles dans ces conditions de traitement. La rugosité R_q augmente légèrement par rapport au matériau non-traité (cf. Tableau 119). Les effets du traitement de 2 min à une puissance de 300 W (**c**) se traduisent par un lissage de la surface qui devient légèrement moins rugueuse mais qui conserve néanmoins sa texture granuleuse. Les irrégularités de surface sont moins nombreuses ou du moins se sont estompées comme l'indiquent les baisses de R_q , Z_{moy} et Z_{max} .

La conséquence d'une augmentation du temps de traitement à 10 min est le développement de la taille des grains pour une puissance de 100 W (**b**) et l'apparition de structures types « ilots » qui ressortent de la surface à une puissance de 300 W (**d**). La rugosité est beaucoup plus forte dans ces conditions de traitement.



Figure 102 : Images AFM de surfaces de PP traitées plasma (a) : 2 min - 100 W ; (b) : 10 min - 100 W ; (c) : 2 min - 300 W ; (d) : 10 min - 300 W

Traitement	$\mathbf{R}_{\mathbf{q}}\left(\mathbf{nm} ight)$	Z _{moy} (nm)	$\mathbf{Z}_{\max}\left(\mathbf{nm} ight)$
non traité	6,3	36,7	75,0
2 min – 100 W	7,8	47,0	83,6
10 min – 100 W	17,7	54,2	113,2
2 min – 300 W	4,8	24,4	55,1
10 min – 300 W	37,6	103,5	261,8

Tableau 119 : Données topographiques des matériaux PP par AFM

La Figure 103 présente les images AFM des matériaux T119 traités par plasma. Les modifications topographiques par rapport à la référence non traitée sont nombreuses.



Figure 103 : Images AFM de surfaces de T119 traitées plasma (a) : 2 min - 100 W ; (b) : 10 min - 100 W ; (c) : 2 min - 300 W ; (d) : 10 min - 300 W

Le matériau traité pendant 2 min avec une décharge plasma de 100 W (a) présente une surface granuleuse. A la vue de l'image de phase, il nous semble qu'il existe deux « types » de grains qui apparaissent sous l'effet du traitement. Les grains les plus gros (en blanc sur l'image topographique) constituent des particules de CaCO₃ qui « émergent » de la surface. Les dimensions de ces granulés,

entre 100 et 200 nm, déterminées à partir des profils topographiques présentés sur la Figure 104 (**a-d**), correspondent aux dimensions des particules de $CaCO_3$. Cette hypothèse est soutenue par la forte augmentation de R_q (cf. Tableau 120). Des grains plus petits et homogènes en taille, difficilement observables sur l'image topographique mais révélés sur l'image de phase, sont présents sur la totalité de la surface sondée. L'apparition de ces deux types de grains résulte de l'ablation des couches de surface de la matrice PP.

L'augmentation d'un des deux paramètres de traitement (puissance ou temps) favorise le développement de structures de taille supérieure à 200 nm (repères \boxtimes sur les images topographiques de la Figure 103). Plus exactement, nous pensons qu'il s'agit de l'apparition, suite à l'ablation de la matrice organique, d'agrégats de particules de CaCO₃. Certaines particules de CaCO₃ sont bien dispersées et ressortent clairement de la matrice (cf. Figure 104). Sur l'image topographique du T119 traité pendant 10 min à 100 W, nous remarquons que la taille des « grains » de PP a augmenté suite au traitement. Ce phénomène a été observé pour le PP vierge traité dans les mêmes conditions de puissance et de durée d'exposition. Cette texture spécifique à la matrice PP n'est pas visible sur les images du T119 traité pendant 2 min à 300 W. Cela s'explique par la forte augmentation de Z_{moy} due à l'apparition des particules de CaCO₃ qui empêche l'observation des modifications propres au PP. A 300 W, une augmentation du temps de traitement à 10 min ne modifie pas la rugosité R_q. Nous observons, autour des agrégats de CaCO₃, une texture particulière de la matrice PP constituant une structure type « nid-d'abeilles ».



Figure 104 : Profils topographiques du T119 traité plasma (a) : 2 min - 100 W ; (b) : 10 min - 100 W ; (c) : 2 min - 300 W ; (d) : 10 min - 300 W

Traitement	R _q (nm)	Z _{moy} (nm)	$\mathbf{Z}_{\max}\left(\mathbf{nm}\right)$
non traité	16,7	87,5	132,6
2 min – 100 W	45,2	157,1	267,7
10 min – 100 W	37,8	105,9	277,7
2 min – 300 W	69,9	160,0	372,5
10 min – 300 W	70,1	136,3	402,3

Tableau 120 : Données topographiques des matériaux T119 par AFM

La Figure 105 présente les images AFM des différents matériaux T117 traités plasma. Comme pour le matériau T119, le plasma Ar+O₂ fait apparaître le renfort minéral incorporé au PP par ablation des couches organiques de surface, en l'occurrence des lamelles de talc dans le cas du T117. Ces lamelles sont repérées par \boxtimes sur l'image (a). L'apparition de la charge minérale se traduit par une augmentation très importante de la rugosité. Nous constatons, par exemple que Z_{max} passe de 150 nm environ à des valeurs comprises entre 400 et 900 nm en fonction des conditions de traitement (cf. Tableau 121).



(a) : 2 min - 100 W; (b) : 10 min - 100 W; (c) : 2 min - 300 W; (d) : 10 min - 300 W

Traitement	$\mathbf{R}_{\mathbf{q}}\left(\mathbf{nm} ight)$	Z _{moy} (nm)	Z _{max} (nm)
non traité	20,7	57,5	143,5
2 min – 100 W	87,6	244,8	798,5
10 min – 100 W	76,6	274,1	433,6
2 min – 300 W	149,1	416,8	883,3
10 min – 300 W	81,4	214,0	467,9

Tableau 121 : Données topographiques des matériaux T117 par AFM

Les profils topographiques et les vues 3D présentés sur la Figure 106 expliquent ces fortes variations de Z.



Figure 106 : Profils topographiques du T117 traité plasma (a) : 2 min - 300 W - (b) : 10 min - 300 W
Sur l'image topographique du matériau traité pendant 2 min à 300 W (**a**), la coupe transversale (profil topographique) révèle la présence de deux « paliers » qui caractérisent un agrégat où les lamelles de talc sont organisées en feuillets ou en couches qui se superposent, d'où la valeur maximale de Z_{max} mesurée pour ce matériau. Ces agrégats de talc ne sont pas observés à la surface du matériau traité pendant 10 min à 300 W (**b**), d'où une valeur de Z_{max} inférieure de 400 nm environ. En fait, ces fortes variations de topographie dépendent moins des conditions de traitement plasma que de l'état de dispersion de la charge minérale dans la matrice polymère dans la zone sondée par AFM.

III.3.3.3. Discussion

La fonctionnalisation se traduit par l'incorporation de groupements polaires à la surface des matériaux, ce qui accroît leur mouillabilité à l'eau. Il s'agit essentiellement de l'oxydation du Si des chaînes de polysiloxane, caractérisée par la forte baisse de Si_{org}, et de l'oxydation du C des chaînes de PP et des groupements méthyles liés au Si. En ce qui concerne le C, nous avons montré qu'il s'agit principalement de la création de groupements hydroxyles ou éther. La présence d'azote, en quantité de traces, à la surface des matériaux indique que des mécanismes de recombinaison entre des radicaux créés à la surface et l'azote de l'air aboutissent à un greffage de fonctionnalités azotées en surface. Il est probable que des mécanismes de recombinaison entre des radicaux et l'oxygène de l'air aient lieu également lors de la remise à l'air des éprouvettes.

Pour le matériau PP vierge, il est impossible de vérifier par XPS les effets ablatifs des plasmas de gaz réactifs comme O_2 utilisé pur ou en mélange. En effet, même si nous pouvons les attribuer aux effets ablatifs du plasma, les baisses des concentrations de surface en carbone et en silicium enregistrées pour ce matériau peuvent aussi s'expliquer comme résultant « mécaniquement » de l'augmentation de la concentration en oxygène. Par contre, pour les matériau PP renforcé et en particulier pour le matériau PP renforcé par du CaCO₃ (T119), les analyses spectroscopiques mettent clairement en évidence les effets ablatifs du traitement. En effet, les charges minérales incorporées au PP, non détectées pour les références non traitées, apparaissent sous l'effet du traitement. Pour le matériau T119, du calcium caractérisé par le pic Ca_{2p} est détecté. Cet élément est présent uniquement dans la charge incorporée au PP (CaCO₃). Pour le matériau T117, les spectres XPS ne font pas apparaître un pic caractéristique d'un élément spécifique à la charge minérale incorporée au PP. Mais la forte augmentation de la concentration atomique en silicium s'explique par la détection « combinée » du Si du composé polysiloxane non retiré et du Si de la charge (silicate de magnésium de formule brute Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) qui apparaît par ablation des couches organiques. Les effets ablatifs du traitement par plasma sont vérifiés par AFM.

III.3.4. Etude du vieillissement des matériaux traités

Du point de vue du partenaire industriel du projet, la durabilité ou la pérennité des effets du traitement est un paramètre important, bien qu'il ne soit pas clairement défini dans le cahier des charges. Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution dans le temps des propriétés de surface des matériaux exposés pendant 10 min à une décharge rf de 100 W dans un mélange $Ar+O_2$ (Ar: O_2 égal à 1:2). La durée maximale de stockage a été fixée à 7 jours. Les éprouvettes de matériaux PP, T117 et T119 ont été caractérisées par des mesures d'angle de contact et par XPS.

III.3.4.1. Evolution de la mouillabilité

Les mesures de θ_{eau} sur des éprouvettes traitées ont été réalisées après 2 jours, puis 7 jours de stockage. Les résultats sont reportés sur la Figure 107. Pour le PP vierge, θ_{eau} augmente fortement et rapidement pour se stabiliser autour de 80° pour un temps de stockage de 2 jours. Cette valeur d'équilibre de θ_{eau} est inférieure de 25° environ à la valeur de θ_{eau} du PP non traité. Pour le matériau T117, comme pour le matériau T119, l'augmentation de θ_{eau} est beaucoup plus lente. Pour le T117, θ_{eau} augmente de 10° environ après 2 jours de stockage. Pour le T119, l'augmentation est de 15° pour un même temps de stockage. Des différences sensibles dans l'évolution de la mouillabilité des deux matériaux apparaissent entre j+2 et j+7. Pour le T117, l'augmentation de θ_{eau} est plus lente entre j+2 et j+7 où θ_{eau} atteint 64,5°. Pour le T119, θ_{eau} atteint 73,9° et son évolution entre j+2 et j+7 semble indiquer que θ_{eau} va continuer à augmenter après j+7.



Figure 107 : Evolution de θ_{eau} *en fonction du temps de stockage*

III.3.4.2. Evolution de la composition de surface

Les analyses XPS ont été réalisées 7 jours après traitement des matériaux. Les compositions atomiques de surface sont présentées dans le Tableau 122.

Matárian	pic		Analysés à j+7			Analysés à j=0	
Materiau		E _l (eV)	FWHM (eV)	[At] %	E _l (eV)	FWHM (eV)	[At] %
РР	F_{1s}	690,0	2,2	0,3	689,2	2,2	0,2
	O_{1s}	532,9	2,4	23,5	532,9	2,4	20,5
	N_{1s}	402,2	3,0	0,9	401,9	2,4	1,2
	C_{1s}	285,0	1,6	68,0	285,0	1,8	76,0
	Si_{2p}	102,6	3,2	7,3	103,8	2,2	2,1
T117	F_{1s}	689,5	2,0	0,3	689,7	2,0	0,6
	O _{1s}	533,0	2,2	27,6	533,0	2,2	28,6
	N_{1s}	402,1	3,4	0,7	402,4	2,4	0,9
	C_{1s}	285,0	1,8	62,7	285,0	1,8	60,0
	Si_{2p}	103,5	3,0	8,7	103,7	2,8	9,9
T119	F_{1s}	_	_	_	_	_	_
	O_{1s}	533,0	2,4	18,8	532,9	2,4	23,0
	N_{1s}	402,3	3,4	0,8	402,2	2,4	1,1
	Ca _{2p}	348,1	1,6	0,3	348,1	1,8	0,7
	C_{1s}	285,0	1,8	76,3	285,0	1,8	73,0
	Si_{2p}	103,7	3,0	3,8	103,8	2,2	2,2

Tableau 122 : Evolution de la composition atomique des matériaux traités

Du fluor est présent en quantité de traces à la surface du PP vierge et du T117. Nous ne détaillons pas ici les différents changements de composition de surface en atomes C, O et Si. Leur évolution sera discutée en même temps que les résultats de la reconvolution des pics C_{1s} et Si_{2p} .

Le pic C_{1s} a été reconvolué en utilisant des combinaisons gaussienne+lorentzienne définies par l'équation 15. Le nombre de composantes au pic C_{1s} , leur attribution ainsi que les paramètres de reconvolution sont rassemblés dans le Tableau 89 page 182. Les courbes reconvoluées sont présentées sur la Figure 108.





Les résultats de la reconvolution du pic C_{1s} sont rassemblés dans le Tableau 123. Ils sont comparés aux compositions en groupes fonctionnels déterminées juste après traitement des matériaux (cf. Tableau 117). Pour le PP vierge, nous pouvons remarquer une légère augmentation de la contribution des atomes de carbone formant des liaisons carbone-carbone ou carbone-hydrogène au détriment des fonctionnalités carbones oxydées (C_{ox}). Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour le matériau T119. Au contraire, pour le matériau T117, nous notons une légère augmentation de C_{ox} qui passe de 20,6 % à 21,2 %. Une analyse plus poussée de la contribution de chaque groupe fonctionnel indique que cette augmentation de C_{ox} profite à la création de groupes hydroxyle et/ou éther R–C–O–R'. En effet leur contribution relative à l'ensemble des groupes carbone oxydés passe de 44,4 % à 46,9 %.

Les effets du vieillissement se traduisent par des différences de composition de surface très marquées entre les matériaux. Par exemple, l'écart maximal sur la valeur de C_{ox} passe de 2,5 % à 6,2 %. Cela témoigne d'une réorganisation des chaînes macromoléculaires propre à chaque matériau.

	Groupe fonctionnel						
Matériau	C–R	R– <mark>C</mark> –O–R'	R–C (R') =O	R– <mark>C</mark> (=O)O–R'	O–CO – O		
		R, R' = H, alkyle					
PP	82,1	7,3	5,0	4,3	1,3		
T117	78,8	9,9	5,2	4,2	1,9		
T119	85,1	7,3	3,3	3,0	1,3		

Tableau 123 : Résultats de la reconvolution du C_{1s} - Analyses à j+7

Nous avons reconvolué le pic Si_{2p} à l'aide de la fonction définie par l'équation 15. Le nombre de composantes au pic Si_{2p} , leur attribution ainsi que les paramètres de reconvolution sont rassemblés dans le Tableau 95. La Figure 109 présente les courbes reconvoluées



Pour le PP vierge, la contribution de la composante Si_{org} à 102,4 eV augmente fortement. Cela traduit un enrichissement de la surface en groupements $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ du composé polysiloxane. Ce phénomène est observé à la surface du T119 mais l'augmentation de la contribution de la composante Si_{org} est plus faible. L'évolution de Si_{org} est peu significative pour le matériau T117.

III.3.4.3. Discussion

A partir de ces résultats, nous pouvons proposer des mécanismes de réarrangements des chaînes macromoléculaires de la matrice PP et du composé polysiloxane. Il semblerait qu'ils diffèrent pour chaque matériau PP en fonction de leur composition (présence ou non de charges minérales et nature de ces charges). Il en résulte une modification des couches d'extrême surface et donc de la mouillabilité des matériaux. Pour une meilleure compréhension des mécanismes, nous avons rassemblé les données des analyses XPS et des mesures d'angle de contact dans le Tableau 124. $\Delta E_{I}(Si_{2p})$ correspond au déplacement du pic Si_{2p} enregistré après stockage des éprouvettes traitées. $\Delta \theta_{eau}$ correspond à la différence entre les valeurs de θ_{eau} mesurées après stockage des éprouvettes pendant 7 jours et celles mesurées juste après traitement.

Matériau		РР	T117	T119	
	0		faible		
[At] à j+7	С		faible	faible	
	Si	forte	faible	forte	
$\Delta E_{l}(Si_{2p}) \ (eV)$		-1,2	-0,2	-0,1	
Si _{org} (%)		$16,0 \rightarrow 55,7$	$40,0 \rightarrow 43,0$	$17,0 \rightarrow 45,2$	
C _{ox} (%)		$19,8 \rightarrow 17,9$	$20,6 \rightarrow 21,1$	$22,3 \rightarrow 14,9$	
$\theta_{eau}(j+7)$ (°)		78,4	64,5	73,9	
$\Delta \theta_{eau}$ (°)		+55,1	+23,5	+36,5	

Tableau 124 : Résultats des analyses XPS et des mesures d'angle de contact

Pour le PP vierge, nous pouvons noter une forte augmentation de la concentration atomique en Si. La concentration en O augmente également alors que la concentration en C diminue. La reconvolution du pic Si_{2p} indique une forte augmentation de la composante Si_{org} caractéristique des liaisons siloxanes (Si–O–Si) du composé polysiloxane présent au sein du matériau avant traitement. Cette observation est corrélée au déplacement de -1,2 eV du pic Si_{2p}. Pendant la durée du stockage des éprouvettes à l'ambiance, les matériaux polysiloxane non oxydés présents dans les couches profondes du matériau (> 10 nm) diffusent dans la matrice PP et migrent vers les couches d'extrême surface. Dans les couches analysées par XPS (~10 nm environ), le polysiloxane non oxydé se mêle aux composés type SiO_x. Cette hypothèse est corroborée par la forte augmentation de θ_{eau} (+55,1°C) qui traduit une baisse de la mouillabilité du matériau. θ_{eau} es stabilise néanmoins autour de 78,4°, valeur bien inférieure à celle mesurée pour la référence non traitée ($\theta_{eau} = 106,6^\circ$). La baisse de la contribution globale des groupes fonctionnels oxydés du carbone notée C_{ox} peut s'expliquer à la fois par la ségrégation en surface de matériaux polysiloxane porteurs de groupes méthyles et par des mécanismes « post plasma » de réticulation entre radicaux. La Figure 110 présente schématiquement les effets immédiats du traitement plasma et après vieillissement à la surface du PP vierge.



Figure 110 : Schéma de principe des effets du plasma à la surface du PP et leur évolution en fonction du vieillissement

En ce qui concerne le matériau T117, nous pouvons noter une légère baisse des concentrations atomiques en Si et en O au profit d'une légère augmentation de la concentration en C. Le Si est caractérisé par une baisse peu significative de l'E1 du pic Si2p. Mais la reconvolution du signal Si2p indique une légère augmentation de la contribution de la composante Siorg. Alors que la concentration en O diminue, nous remarquons une légère augmentation de Cox qui témoigne de la création de groupes fonctionnels par des mécanismes de recombinaison « post plasma ». Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un retrait de matériaux type SiO_x issus de l'oxydation par plasma des matériaux polysiloxane et faiblement liés à la matrice PP. Cela est corroboré par la diminution de la concentration en Si et par la légère augmentation de Siorg. Nous émettons l'hypothèse d'une affinité forte entre les composés polysiloxane non oxydés et la charge minérale qui limite la migration des premiers vers la surface du matériau. Il en résulte une augmentation plus faible de θ_{eau} (+23,5°C). Après 7 jours de stockage, θ_{eau} semble se stabiliser à 64,5°, valeur inférieure à celle du PP vierge. Dans le cas du matériau T117, la baisse de la mouillabilité est due à la mobilité des groupes fonctionnels incorporés en surface. Avec le temps, ils ont tendance à s'orienter vers le cœur du matériau. L'absence de ces fonctionnalités hydrophiles à l'interface substrat/liquide lors du mouillage avec un liquide hydrophile comme l'eau entraîne une augmentation de θ_{eau} . Il s'agit de mécanismes rencontrés avec les traitements de surface très oxydant comme les traitements corona [cliv] ou les traitements par plasma de gaz réactifs (O_2 , N_2 , air, NH_3 , etc.)[clv]. Ces mécanismes de réarrangements moléculaires à la surface du matériau T117 sont schématisés sur la Figure 111.



Figure 111 : Schéma de principe des effets du plasma à la surface du T117 et leur évolution en fonction du vieillissement

Pour le matériau T119, la concentration atomique de surface en Si augmente fortement alors que les concentrations en O et en C baissent. La contribution au signal Si_{2p} de la composante Si_{org} passe de 17,0 % juste après traitement à 45,2 % après vieillissement. Contrairement au PP vierge, le déplacement chimique de l'E₁ du signal Si_{2p} est négligeable ($\Delta E_1 = -0,1 \text{ eV}$) mais est masqué par la forte augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du signal qui passe de 2,2 à 3,0 eV. Comme pour le PP vierge, nous émettons l'hypothèse d'une migration des matériaux polysiloxane non oxydés vers la surface du matériau T119. La diffusion de ces matériaux semble plus lente comme en témoignent à la fois l'augmentation plus faible de la concentration en Si, et la contribution moins importante des motifs (CH₃)₂SiO_{2/2} au signal Si_{2p}. Cette hypothèse est corroborée par la valeur de θ_{eau} qui atteint 73,9°, valeur inférieure à celle du PP vierge. Mais l'évolution de θ_{eau} présentée sur la Figure 107 nous indique que θ_{eau} n'a pas atteint sa valeur d'équilibre. Comme pour le matériau T117, la baisse de la concentration atomique en O peut s'expliquer par un retrait de matériau SiO_x faiblement liés à la surface du matériau. Mais nous remarquons une légère baisse de la concentration en C ainsi qu'une baisse de la contribution C_{ox} des groupes fonctionnels oxydés du C. On peut donc émettre également

l'hypothèse d'un retrait de matériaux oxydés de faible masse moléculaire (LMWOM) issus de la fragmentation et de l'oxydation des chaînes de PP. La baisse de C_{ox} peut également s'expliquer par des mécanismes « post plasma » de réticulation entre radicaux. Une combinaison des deux processus peut être envisagée. Il faut noter cependant que les auteurs s'accordent sur le fait qu'une réticulation des couches de surface réduit la mobilité des groupes fonctionnels créés en surface et limite la baisse de θ_{eau} . La Figure 112 présente schématiquement les effets immédiats du traitement plasma et après vieillissement à la surface du matériau T119.



Figure 112 : Schéma de principe des effets du plasma à la surface du T119 et leur évolution en fonction du vieillissement

IV. Conclusion

Les résultats des essais préliminaires montrent qu'il est impossible d'établir une relation de simple proportionnalité entre les valeurs d'énergie de surface (totale ou polaire) des matériaux PP composites traités et la quantité d'énergie fournie au gaz plasmagène. En fonction de la quantité et de la nature des groupements carbone oxydés présents à la surface du matériau, les valeurs de γ_s^{p} sont plus ou moins fortes et apparaissent, sur la base de nos résultats, être indépendantes de ce paramètre expérimental. Le nombre de groupements créés (ou degré de fonctionnalisation) est fonction du gaz plasmagène utilisé mais également de la densité d'espèces excitées au sein du plasma. Les conditions de pression dans l'enceinte de traitement ainsi que la puissance de la décharge en constituent les deux paramètres clés. A débit d'argon constant (soit une pression constante dans l'enceinte constante) une augmentation de la puissance de traitement se traduit par une augmentation de la densité des espèces actives (ions, électrons ...) au cœur du plasma. Les collisions entre ces espèces très énergétiques et la surface du matériau sont par conséquent plus fréquentes et conduisent à un enrichissement plus important en groupements carbone oxydés. La nature de ces fonctions (alcool, acide, cétone, ester ou éther) dépend de la structure chimique du polymère traité.

Par ailleurs, nos matériaux PP composites sont des formulations industrielles qui contiennnent, en plus du talc ou du carbonate de calcium, des agents de démoulage additivés au grade de PP utilisé. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur ce type de formulations industrielles. Notre étude est donc complémentaires des nombreuses études menées sur des « matériaux propres ».

CONCLUSION GENERALE

Nous rappelons que l'objectif premier de ce projet mené en collaboration avec *Schneider Electric* est d'améliorer les propriétés thermomécaniques et la stabilité thermique du PP afin de pouvoir l'utiliser pour la fabrication de boîtiers électriques.

Au laboratoire, nous avons opté pour la voie des alliages de polymères, en particulier le système non-miscible PP/PC. Nous avons testé deux types de composés contenant des groupements anhydride maléïque et susceptibles de constituer des AC du mélange PP/PC. L'idée directrice est d'homogénéiser et de stabiliser la morphologie des mélanges PP/PC/AC afin d'optimiser leurs performances en termes de propriétés thermomécaniques et de stabilité thermique. Les résultats obtenus par cette méthode ne répondent pas au cahier des charges. M. Bardollet et son équipe (*Schneider Electric*) ont étudié la voie « plus classique » des matériaux composites PP/renfort minéral. Les gains de performance qu'ils ont obtenus grâce à cette méthode sont nettement supérieurs. Cette solution est également la moins coûteuse et a donc été sélectionnée pour la poursuite des travaux.

La seconde phase du projet concerne les procédés d'amélioration des propriétés FR de ces matériaux PP composites. Ces propriétés FR sont définies par un cahier des charges précis : les formulations doivent obtenir le classement V-0 au test UL-94 et valider le test au fil incandescent à 960°C. Les propriétés de cœur doivent être, au mieux, maintenues.

Initialement nous avons abordé cette problématique selon une approche très classique qui consiste à incorporer, en voie fondue, des additifs FR aux matériaux PP. Notre étude a montré que l'utilisation de l'APP (additif entrant dans la composition des systèmes intumescents) est incompatible avec la présence de renforts minéraux au sein de la matrice PP. Les matériaux PP composites additivés en APP sont caractérisés par une dégradation des propriétés FR et thermomécaniques. En ce qui concerne les dérivés bromés, notre étude a permis de formuler un composite PP/PP-g-MA/T pour lequel les teneurs en additifs FRs (dérivé bromé + agent de synergie) ont été optimisées afin de répondre au cahier des charges.

Nous avons ensuite modifié notre approche du sujet, en estimant plus pertinent d'apporter et de concentrer les propriétés FR à la surface des matériaux composites. Cette approche nécessite donc d'utiliser un revêtement ignifugeant, plus particulièrement une peinture intumescente commerciale base aqueuse. Comparée à une addition en masse d'additifs, cette méthode permet de conserver les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier ses propriétés mécaniques. Mais pour les polymères apolaires comme le PP, un prétraitement d'activation de surface est nécessaire avant application du revêtement. Nous avons opté pour la technologie des traitements de surface par plasma froid qui permettent de s'affranchir des problèmes rencontrés avec les techniques chimiques par voie humide, comme par exemple, les résidus de solvants et leurs toxicités. Dans un premier temps, nous avons

réalisé des essais préliminaires afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres de traitement comme le temps d'exposition au plasma, la puissance de la décharge, la quantité d'énergie et la composition du gaz plasmagène sur l'évolution des propriétés de surface des matériaux (énergie libre de surface et adhérence de la couche de peinture déposée). Les résultats de cette étude préliminaire ne nous ont pas permis d'établir un lien direct entre l'évolution de l'énergie libre de surface (totale et polaire) et le classement au test d'adhérence des matériaux traités. Cependant, ces travaux préliminaires ont abouti à la sélection de la composition de gaz utilisée dans la suite de l'étude portant sur des formulations PP composites industrielles. Cette seconde partie de l'étude a montré l'influence des différents additifs que sont les agents de démoulage et les charges minérales sur les propriétés de surface de ces formulations industrielles. Après caractérisation de la pérennité de ces propriétés, nous avons proposé des mécanismes de réarrangements des chaînes macromoléculaires de la matrice PP et des additifs (en particulier des agents de démoulage). Nous avons montré que ces mécanismes conditionnent les propriétés d'adhérence des matériaux traités et diffèrent pour chaque matériau en fonction de leur composition (présence ou non de charges minérales et nature de ces charges).

Les perspectives qui peuvent être envisagées dans le cadre de ces travaux sont nombreuses. En ce qui concerne les procédés d'amélioration des propriétés thermomécaniques du PP, il serait intéressant de coupler la voie des alliages de polymères et à la voie des microcomposites ; c'est-à-dire de formuler des mélanges PP/polymère technique contenant des charges minérales afin de combiner les avantages inhérents aux deux types de « renforts ».

Concernant les procédés d'ignifugation, les limites de l'introduction d'additifs FR dans la masse du polymère sont nombreuses. La plus importante de ces limites concerne les taux d'incorporation trop élevés de ces composés pour obtenir les propriétés FR optimales qui dégradent les propriétés de cœur mais aussi l'aspect du matériau.

Les techniques relevant des procédés de modification de surface semblent plus prometteuses. Notre étude montre que l'application d'une couche de peinture intumescente à la surface de matériaux traités par plasma froid confère à ces matériaux d'excellentes propriétés FR. Dans le cadre de nos travaux, la peinture utilisée est une formulation industrielle que nous n'avons pas modifiée. Il serait intéressant d'optimiser cette formulation afin de réduire l'épaisseur des couches déposées et améliorer l'aspect du matériau revêtu.

Par ailleurs, nous avions également envisagé un procédé permettant à la fois d'activer la surface du polymère et d'élaborer un revêtement ignifuge. Dans ce cadre, nous avons conçu et assemblé un réacteur type PECVD (*« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition »*) fonctionnant à 2,45 GHz (cf. Figure 113).



Figure 113 : Réacteur type PECVD

Dans ce cas, un plasma de décharge électrique, obtenu par ionisation d'un gaz non polymérisable, permettra dans un premier temps d'activer la surface. Ensuite, l'injection d'un monomère volatil (par ex. un monomère organosilicé) dans la zone de décharge ou en post décharge conduira à la formation d'une couche thermiquement très stable. Le dépôt est obtenu grâce à la décomposition du monomère entraînant la formation de radicaux qui vont migrer à la surface du substrat, s'adsorber et ensuite donner lieu à la formation du revêtement. Ces espèces radicalaires actives réagissent selon un mécanisme en chaîne (initiation, propagation, terminaison) pour former le film à la surface d'un substrat.

Faute de temps, les paramètres du procédé n'ont pu être optimisés dans le cas de nos matériaux industriels afin d'obtenir une couche homogène, suffisamment épaisse et réticulée. Cependant, des résultats prometteurs avaient été obtenus dans le cas du polyamide et du polystyrène, cette voie d'investigation reste donc pertinente.

ANNEXE

Publications et communications

Publications

Almeras, X., <u>**Renaut**</u>, <u>N</u>., Jama, C., Le Bras, M., Toth, A., Bourbigot, S., Marosi, Gy., Poutch, F. « Structure and morphology of an intumescent polypropylene blend » *Journal of Applied Polymer Science* **93** (1), p. 402-411 (2004),

<u>Renaut, N</u>., Duquesne, S., Zanardi, S., Bardollet, P., Steil, C., Delobel, R. « Fire retardancy, thermomechanical and thermal properties of PP/PC blends » *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* **42 A** (**8**), p. 977-991 (2005).

Communications

<u>Renaut, N</u>., Duquesne, S., Zanardi, S., Bardollet, P., Steil, C., Delobel, R. « Amélioration des propriétés thermiques du PP par la voie des alliages de polymères » **JNEJC 2005** (2èmes Journées Nord Européenne des Jeunes Chercheurs) 24-25 mars 2005 (*Communication orale avec actes*)

<u>Renaut, N</u>., Jama, C., Duquesne, S., Traisnel, M., Bardollet, P.
« Création de dépôts en couche mince par plasma froid – Application à l'amélioration des propriétés retard au feu (FR) du PA6 »
JEPO 34 (34ème Journées d'Études des Polymères) 24-29 septembre 2006 (*Communication orale avec actes*)

<u>Renaut, N</u>., Jama, C., Duquesne, S., Traisnel, M.
« Investigation of surface modification of polymers by cold plasma treatment »
BPG 2006 (Annual Meeting of the Belgian Polymer Group) 18-19 mai 2006 (*Poster*)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

i <u>http://www.spmp.org/</u> - Syndicat des producteurs de matières plastiques

ii M. BIRON - Propriétés des thermoplastiques - Article AM 3 306 – Techniques de l'ingénieur,

iii M. AHRENS - « An Overview of the U.S. Fire Problem » - National Fire Protection Association,

iv J. H. MENNEAR et C. C. LEE - *Environmental Health Perspectives Supplements*, **102** (1), p. 265-274 (1994),

v A. AMASH et P. ZUGENMAIER - Journal of Applied Polymer Science, 63 (9), p. 1143-1154 (1997),

vi Y. W. LEONG, M. B. ABU BAKAR, Z. A. MOHD. ISHAK et al. - *Journal of Applied Polymer Science*, **91** (15), p. 3315 - 3326 (2004),

vii J. R. TROTTER et F. D. PETKE - *Hot melt pressure-sensitive adhesives* - U.S. Patent N° 4,022,728 (1977),

viii T. WAKABAYASHI et S. SUGII - Amorphous polypropylene based hot-melt adhesives containing thermoplastic elastomers - Eur. Pat. Appl. N° 285,430 A2 (1988),

ix T. SENNIGER - Catalyse de polymérisation - Article J 1260 - Techniques de l'ingénieur,

x C. DUVAL - *Polypropylènes (PP)* - Article AM 3 320 - Techniques de l'ingénieur,

xi W. KAMINSKY et A. LABAN - Applied Catalysis A: General, 222 (1-2), p. 47-61 (2001),

xii M. FONTANILLE et Y. GNANOU - *Structure moléculaire et morphologie des polymères* - Article **A 3 042** Techniques de l'ingénieur,

xiii J. O. IROH et J. P. BERRY - European Polymer Journal, **32** (**12**), p. 1425-1429 (1996),

xiv J. O. IROH et J. P. BERRY - Polymer, 34 (22), p. 4747-4751 (1993),

xv B. LI, G.- H. HU, G.- P. CAO et al. - *Journal of Applied Polymer Science*, **102** (**4**), p. 3212-3220 (2006),

xvi Y. JIN, A. HILTNER et E. BAER - Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 45 (14), p. 1788-1797 (2007),

xvii A. ROMANKIEWICZ, T. STERZYNSKI et W. BROSTOW - *Polymer International*, **53** (12), p. 2086-2091 (2004),

xviii J. ECOLE et A. CALEFAS - *La stabilisation des polymères* / Paris : Nouvelle libraire (1987),

xix M. RÄTZSCH, M. ARNOLD, E. BORSIG et al. - *Progress in Polymer Science*, 27 (7), p. 1195-1282 (2002),

xx CHODAK I. - *Crosslinking of Polypropylene* dans *Polypropylene: an A-Z reference /* ed. by J. Karger-Kocsis Kluwer academic publishers (1999)

xxi S. SHUKUSHIMA, H. HAYAMI, T. ITO et S.- I. NISHIMOTO - *Radiation Physics* and Chemistry, **60** (**4-5**), p. 489-493 (2001),

xxii R. B. SEYMOUR - *History of Polymer Science and Technology* / ed. by R. B. Seymour New York : M. Dekker (1982),

xxiii L. E. DALY - US Patent N° 2,439,202 (1948),

xxiv L. A. UTRACKI - Polymer Alloys and Blends : Thermodynamics and Rheology / Munich : Hanser (1990),

xxv H. CARTIER et G. H. HU - Polymer, 42, p. 8807-8816 (2001),

xxvi B. D. FAVIS et J. P. CHALIFOUX - Polymer, 29 (10), P. 1761 - 1767 (1988),

xxvii V. EVERAERT, L. AERTS et G. GROENINCKX - Polymer, 40 (24), p. 6627-6644 (1999),

xxviii X. LI, H.- M. PARK, J.- O. LEE et C.- S. HA - *Polymer Engineering and Science*, **42** (**11**), p. 2156-2164 (2002),

xxix H. LI et G. H. HU - Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **39**, p. 601-610 (2001),

xxx J. M. WILLIS, B. D. FAVIS et C. LAVALLEE - *Journal of Materials Science*, **28** (**7**), p. 1749-1757 (1993),

xxxi J. ROEDER, R. V. B. OLIVEIRA, M. C. GONÇALVES et al. - *Polymer Testing*, **21** (7), p. 815-821 (2002),

xxxii A. TEDESCO, R. V. BARBOSA, S. M. B. NACHTIGALL et R. S. MAULER - *Polymer Testing*, **21** (1), p. 11-15 (2002),

xxxiii F. P. LA MANTIA et C. MONGIOVI - *Polymer Degradation and Stability*, **66** (**3**), p. 337-342 (1999),

xxxiv D. GODSHALL, C. WHITE et G. L. WILKES - Journal of Applied Polymer Science, **80** (2), p. 130-141 (2001),

xxxv M. TASDEMIR - Journal of Applied Polymer Science, 89 (13), p. 3485-3491 (2003),

xxxvi S. WU, C. P. BOSNYAK et K. SEHANOBISH - *Journal of Applied Polymer Science*, **66 (11)**, p. 2209-2220 (1997),

xxxvii R. M. HOLSTI-MIETTINEN, J. V. SEPPÄLÄ, O. T. IKKALA et I. T. REIMA - *Polymer Engineering and Science*, **34** (1), p. 395-404 (1994),

xxxviii Y. ZHIHUI, Z. YAJIE, Z. XIAOMIN et Y. JINGHUA - Polymer, **39** (**3**), p. 547-551 (1998),

xxxix Y. ZHIHUI, Z. XIAOMIN, Z. YAJIE et Y. JINGHUA - Journal of Applied Polymer Science, 63 (13), p. 1857-1863 (1997),

xl R. A. TORRES, J. ARELLANO-CEJA, M. E. HERNANDEZ-HERNANDEZ et R. GONZALEZ-NUÑEZ - *Polymer Bulletin*, **59** (2), p. 251-260 (2007),

xli M. K. AKKAPEDDI, C. D. MASON et B. VAN BUSKIRK - *Polymer Preprints*, **34** (2), p. 848-849 (1993),

xlii S. N. MAITI et P. K. MAHAPATRO - *International Journal of Polymeric Materials*, **14 (3-4)**, p. 205-222 (1990),

xliii L. H. LEE - Journal of Polymer Science, Part A, 2, (1964),

xliv A. DAVIS et J. H. GOLDEN - Journal of Gas Chromatography, 5, (1967),

xlv A. DAVIS et J. H. GOLDEN - J. Chem. Soc. Part B Phys. Org, 1-7 (1968),

xlvi A. DAVIS et J. H. GOLDEN - J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem., C3 (1969),

xlvii M. CHATAIN - *Comportements physique et thermomécanique des plastiques* - Article A 3 110 Techniques de l'ingénieur,

xlviii N. G. Mc CRUM et al. - *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* / Londres : J. Wiley & sons (1967),

xlix J. TROITZSCH - International Plastic Flammability Handbook : Principles, Regulations, Testing and Approval / New-York : Hanser (2000),

1 S. BOURBIGOT - *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux polymères à propriétés retardatrices de flammes /* Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille (1998),

li J. BROSSAS - Retardateurs de flamme, Article AM 3 237 Techniques de l'ingénieur,

lii J. BROSSAS - Polymer Degradation and Stability, 23 (4), p. 313-325 (1989),

liii <u>http://www.specialchem.com</u> / Site internet officiel de SpecialChem,

liv <u>http://www.bsef.com</u> / Bromine Science and Environmental Forum,

lv C. P. YANG et F. W. LEE - *Journal of Applied Polymer Science*, **32** (1), p. 3005-3025 (1986)

lvi J. GREEN - Fire and Materials, 19 (5), P. 197 - 204 (1995),

lvii J. W. LYONS - *The Chemistry and Uses of Fire Retardants /* New York : Wiley Interscience (1970),

lviii J. J. PITTS - Journal of Fire and Flammability, 3, p. 51-84 (1972),

lix S. ZHANG et A. R. HORROCKS - *Progress in Polymer Science*, **28** (**11**), p. 1517-1538 (2003),

lx F. CARPENTIER, S. BOURBIGOT, M. LE BRAS et R. DELOBEL - Polymer International, 49 (10), p. 1216-1221 (2000),

lxi P. R. HORNSBY - International Materials Reviews, 46 (4), p. 199-212 (2001),

lxii A. F. GRAND, C. A. WILKIE et G. F. GRAND - *Fire Retardancy of Polymeric Materials /* CRC Press (2000),

lxiii S. M. LOMAKIN et G. E. ZAIKOV - New Concepts in Polymer Science, Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy / Utrecht : VSP (1999),

lxiv G. CAMINO, M. P. LUDA et L. COSTA - *Chemical Industry and Environment, Vol. 1, General Analysis-Risk Analysis /* ed. by J. Casal (1993),

lxv E. D. WEIL - *Proceedings of the 12th Flame Retardant of Polymeric Materials* / ed. by M. Levin Stanford : B.C.C. (2001),

lxvi L. W. D. WEBER et H. GREIM - *Journal of Toxicology and Environmental Health*, **50 (3)**, p. 195-215 (1997),

lxvii A. SJÖDIN, L. HAGMAR, E. KLASSON-WEHLER et al. - *Environmental Health Perspectives*, **107 (8)**, p. 643-648 (1999),

lxviii Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS),

lxix <u>http://www.ebfrip.org/</u> / European Brominated Flame Retardant Industry Panel (EBFRIP),

1xx Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE),

lxxi B. WUNDERLICH - Thermal Analysis / Boston : Academic Press (1990),

lxxii F. P. LA MANTIA et N. TZANKOVA DINTCHEVA - *Macromolecular Symposia*, **194** (1), p. 277-286 (2003),

lxxiii A. AMASH et P. ZUGENMAIER - Journal of Applied Polymer Science, 63, (9) p. 1143-1154 (1997).

lxxiv Y. W. LEONG, M. B. ABU BAKAR, Z. A. Mohd. ISHAK et al. - *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, p. 3315-3326 (2004),

lxxv L. E. NIELSEN - *Mechanical Properties of Polymers and Composites* / 2nd ed. New York : M. Dekker (1994),

lxxvi Z. REN, A. SHANKS et T. J. ROOK - *Journal of Applied Polymer Science*,**79** (**11**), p. 1942-1948 (2001),

lxxvii J. KARGER-KOCSIS - *Polypropylene : structure, blends and composites. Volume 3, Composites /* Londres : Chapman & Hall (1995),

lxxviii E. FERRAGE, F. MARTIN, A. BOUDET et al. - *Journal of Materials Science*, **37** (**8**), p. 1561-1573 (2002),

lxxix M. ALONSO, J. L. VELASCO et J. A. DE SAJA - *European Polymer Journal*, **33** (**3**), p. 255-262 (1997),

lxxx S. DUQUESNE, J. LEFEBVRE, S. BOURBIGOT et al. dans *Fire and Polymers IV*: *Materials and Concepts for Hazard Prevention* / ed. by C. A. WILKIE et G. L. NELSON Washington : American Chemical Society (2006),

lxxxi Y. TANG, Y. HU, R. ZHANG et al. - *Macromolecular Material Engineering*, **289**, p. 191-197 (2004),

lxxxii A. RIVA, G. CAMINO, L. FOMPERIE et P. AMIGOUËT - Polymer Degradation and Stability, 82, p. 341-346 (2003),

lxxxiii M. LE BRAS, S. BOURBIGOT, E. FELIX, F. POUILLE et C. SIAT - Polymer, 41 (14), p. 5283-5296 (2000),

lxxxiv S. V. LEVCHIK, G. CAMINO, L. COSTA et G. F. LEVCHIK - *Fire and Materials*, **19** (1), p. 1-10 (1995),

lxxxv G. CAMINO et M. P. LUDA dans *Fire Retardancy of Polymers : the Use of Intumescence* / ed. by M. LE BRAS, G. CAMINO, S. BOURBIGOT et R. DELOBEL Cambridge p. 48-63 (1998),

lxxxvi X. ALMERAS, M. LE BRAS, P. HORNSBY et al. - Polymer Degradation and Stability, **82**, p. 325-331 (2003),

lxxxvii P. GRONING et al. - Chimia, 55 (3), p. 171-177 (2001),

lxxxviii F. S. DENES, S. MANOLACHE - Progress in Polymer Science, 29 (8), p. 815-885 (2004),

lxxxix A. P. PIJPERS, R. J. MEIER - Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **121** (1-3), p. 299-313 (2001),

xc M. OSTERHOLD, K. ARMBRUSTER - Progress in Organic Coatings, 33 (3-4), p. 197-201 (1998),

xci P. CASTELL, M. WOUTERS, G. DE WITH, H. FISCHER, F. HUIJS - *Journal of Applied Polymer Science*, **92** (**4**), p. 2341-2350 (2004),

xcii P. YANG, J. Y. DENG, W. T. YANG - Polymer, 44 (23), p. 7157-7164 (2003),

xciii L. H. SHARPE et H. SCHONHORN - Advances in Chemistry Series, 43, p. 189-201 (1964),

xciv H. SCHONHORN - *Adhesion /* 2nd Ed Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. New York : Interscience (1971),

xcv D. K. OWENS et R. C. WENDT - Journal of Applied Polymer Science, 13 (8), p. 1741-1747 (1969),

xcvi I. LANGMUIR - Oscillations in ionized gazes - Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **14 (8)**, p. 627-637 (1928),

xcvii M. STROBEL, V. JONES, C. S. LYONS et al. - *Plasmas and Polymers*, **8** (1), p. 6-95 (2003),

xcviii I. NOVAK et I. CHODAK - *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **260**, p. 47-51 (1998),

xcix H. HERMAN - Sci. Am., 259 (3), p. 112-117 (1988),

c D. R. MAC RAE - Plasma Chemistry and Plasma Processing, 9 (1), Suppl., p. 85S-118S (1989),

ci C. H. CHANG et E. PFENDER - *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **10** (**3**), p. 493-500 (1990),

cii M. VENUGOPALAN - *Reaction under cold plasma conditions - vol. 1* / New York : Wiley/Interscience (1971),

ciii E. NASSER - Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics / New York : Wiley/Interscience (1971),

civ J. L. CECCHI dans *Handbook of Plasma Processing Technology* / ed. by S. M. ROSSNAGEL, J. J. CUOMO et W. D. WESTWOOD Park Ridge : Noyes Publication (1990),

cv <u>2004/108/EC, 89/336/EEC</u> : « Appareils industriels, scientifiques et médicaux (ISM) à fréquence radioélectrique - Caractéristiques de perturbations électromagnétiques - Limites et méthodes de mesure »

cvi M. J. SHENTON et G. C. STEVENS - *Journal of Physics D : Applied Physics*, **34** (18), p. 2761-2768 (2001),

cvii S. ALVAREZ-BLANCO, S. MANOLACHE et F. DENES - *Polymer Bulletin*, **47** (**3**-**4**), p. 329-336 (2001),

cviii E. OCCHIELLO, M. MORRA, F. GARBASSI, P. HUMPHREY, J. C. VICKERMAN - *SIMS VII-Proceedings of International Conference /* Chichester : Wiley (1990),

cix R. M. FRANCE et R. D. SHORT - *Langmuir*, **14** (**17**), p. 4827-4835 (1998),

cx B. W. CALLEN, M. L. RIDGE, S. LAHOOTI et al. - Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, **13** (**4**), p. 2023-2029 (1995),

cxi L. J. GERENSER, J. M. GRACE, G. APAI, P. M. THOMPSON - Surface and Interface. Analysis, **29** (1), p. 12-22 (2000),

cxii D. MANTOVANI, M. CASTONGUAY, J. F. PAGEAU et al. - Plasmas and Polymers, 4 (2-3), p. 207-228 (1999),

cxiii O. -J. KWON, S. -W. MYUNG, C. -S. LEE, H. -S. CHOI - Journal of Colloïd and Interface Science, **295** (2), p. 409-416 (2006),

cxiv L. CARRINO, G. MORONI et W. POLINI - Journal of Materials Processing Technology, **121** (2-3), p. 373-382 (2002),

cxv C. MÜHLAN, H. NOWACK - Surface and Coatings Technology, **98** (1-3), p. 1107-1111 (1998),

cxvi C. MÜHLHAN, St. WEIDNER, J. FRIEDRICH, H. NOWACK - Surface and Coatings Technology, **116-119**, p. 783-787 (1999),

cxvii M. CHARBONNIER et M. ROMAND - International Journal of Adhesion and Adhesives, 23 (4), p. 277-285 (2003),

cxviii S. VALLON, B. DRÉVILLON, F. PONCIN-EPAILLARD et al. - *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **14(6)**, p. 3194-3201 (1996),

cxix B. GUPTA, J. HILBORN, Ch. HOLLENSTEIN et al. - *Journal of Applied Polymer Science*, **78** (5), p. 1083-1091 (2000),

cxx B. D. BEAKE, J. S. G. LING et G. J. LEGGETT - *Journal of Materials Chemistry*, **8** (12), p. 2845-2854 (1998),

cxxi M. COLLAUD COEN, P. GROENING, G. DIETLER et L. SCHLAPBACH - Journal of Applied Physics, **77** (**11**), p. 5695-5701 (1995),

cxxii S. AERTS, A. VANHULSEL, A. BUEKENHOUDT et al. - Journal of Membrane Science, **275** (1-2), p. 212-219 (2006),

cxxiii H. MATSUYAMA, M. TERAMOTO et K. HIRAI - *Journal of Membrane Science*, **99** (2), p. 139-147 (1995),

cxxiv J. M. TIBBITT, A. T. BELL et M. SHEN - Journal of Macromolecular Science, Chemistry, A10 (3), p. 519-533 (1976),

cxxv J. M. TIBBITT, A. T. BELL et M. SHEN - Journal of Macromolecular Science, Chemistry, A11 (1), p. 139-148 (1977),

cxxvi N. DILSIZ, G. AKOVALI - Polymer, 37 (2), p. 333-342 (1996),

cxxvii M. STROBEL, C. S. LYONS et K. L. MITTAL - Plasma surface modification of polymers : relevance to adhesion / Utrecht : VSP (1994),

cxxviii F. HOCHART, R. DE JAEGER, J. LEVALOIS-GRÜTZMACHER - *Surface and Coatings Technology*, **165** (2), p. 201-210 (2003),

cxxix M. J. TSAFACK, J. LEVALOIS- GRÜTZMACHER - Surface and Coatings Technology, **200** (11), p. 3503-3510 (2006),

cxxx J. -D. LIAO, C. CHEN, Y-T. WU et C.-C. WENG - Plasma Chemistry and Plasma Processing, 25 (3), p. 255-273 (2005),

cxxxi R. C. F. POWELL, J. H. OSLEY et J. M. BLOCHER - *Vapor Deposition* / New York : John Wiley & Sons (1996),

cxxxii M. S. KANG, B. CHUN, S. S. KIM - *Journal of Applied Polymer Science*, **81** (6), p. 1555-1566 (2001),

cxxxiii S. BOURBIGOT, C. JAMA, M. LE BRAS et al. - *Polymer Degradation and Stability*, **66** (1), p. 153-155 (1999),

cxxxiv B. SCHARTEL, G. KÜHN, R. MIX et J. FRIEDRICH - Macromolecular Materials and engineering, **287** (9), p. 579-582 (2002),

cxxxv I. RAVADITS, A. TÓTH, G. MAROSI et al. - *Polymer Degradation and Stability*, **74** (**3**), p. 419-422 (2001),

cxxxvi P. K. TIEN, G. SMOLINSKY et R. J. MARTIN - Applied Optics, 11 (3), p. 637-642 (1972),

cxxxvii F. TEMPLIER, L. VALLIER, R. MADAR et al. - *Thin Solid Films*, **241 (1-2)**, p. 251-254 (1994),

cxxxviii E. VESTIEL - Antenne intégrée multicouche sur AsGa utilisant un diélectrique obtenu par plasma froid différé d'azote (RPECVD) / Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2001),

cxxxix Q. WU, K. K. GLEASON - *Plasmas and Polymers*, **8** (1), p. 31-41 (2001),

cxl N. INAGAKI, S. KONDO, M. HIRATA et H. URUSHIBATA - *Journal of Applied Polymer Science*, **30** (**8**), p. 3385-3395 (1985),

cxli H. P. SCHREIBER, M. R. WERTHEIMER, A. M. WROBEL - *Thin Solid Films*, **72** (**3**), p. 487-494 (1980),

cxlii J. M. OKUHARA et J.M. WHITE - Applied Surface Science, 29 (2), p. 223-241 (1987),

cxliii G. BINNING, C. F. QUATE et Ch. GERBER - Physical Review Letters, 56 (9), p. 930-933 (1986),

cxliv G. BEAMSON et D. BRIGGS - *High Resolution XPS of Organic Polymers : The Scienta ESCA300 Database /* New York : Wiley (1992),

cxlv C. G. SPANOS, S. J. EBBENS, J. P. S. BADYAL et al. - *Macromolecules*, **34** (**23**), p. 8149-8155 (2001),

cxlvi A. M. DONALD - Nature, 338 (6210), p 20-21 (1989),

cxlvii U. MURSHALL et al. - Patent DE 4031784 (1992),

cxlviii R. BELLONI et al. - Patent EP 411968 (1991).

cxlix L. A. O'HARE, B. PARBHOO et S. R. LEADLEY - Surface and Interface Analysis, **36** (10), p. 1427-1434 (2004),

cl J. F. MOULDER et al. dans *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy* / J. CHASTAIN Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie (1992),

cli I. MONTERO, L. GALAN, E. DE LA CAL et al. - *Thin Solid Films*, **193-194** (Part 1), p. 325-332 (1990),

clii T. G. VLADKOVA, I. L. KERANOV, P. D. DINEFF et al. - *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, **236** (1-4), p. 552-562 (2005),

cliii C. D. WAGNER, D. E PASSOJA, H. F HILLERY et al. - *Journal of Vacuum Science and Technology*, **21** (**4**), p. 933-944 (1982),

cliv I. NOVAK et S. FLORIAN - Polymer International, 50 (1), p. 49-52 (2001),

clv N. V. BHAT et D. J. UPADHYAY - Journal of Applied Polymer Science, **86** (4), p. 925-936 (2002),

AMELIORATION DES PROPRIETES THERMOMECANIQUES ET IGNIFUGES DU POLYPROPYLENE : APPLICATIONS AUX MATERIELS ELECTRIQUES

Notre étude traite des procédés d'amélioration des propriétés thermomécaniques et retard au feu (FR) de matériaux polypropylène (PP) utilisés dans la conception de boîtiers électriques. Le premier chapitre concerne l'amélioration des propriétés thermomécaniques via la formulation d'alliages de polymères. Le polycarbonate de bisphénol A (PC) est utilisé comme polymère modifiant dans la matrice PP. Pour améliorer la compatibilité du mélange PP/PC, deux agents compatibilisant sont testés mais les propriétés obtenues sont insuffisantes. L'amélioration de ces propriétés est obtenue par l'utilisation de renforts minéraux. Le second chapitre est consacré aux procédés d'ignifugation des matériaux PP renforcé par des charges minérales (mica, talc ou carbonate de calcium). Deux types d'additifs FR sont testés : un additif phosphoré (APP : polyphosphate d'ammonium) entrant dans la composition de systèmes intumescents, et une série d'additifs bromés. Dans le cas des composites contenant du carbonate de calcium, des interactions entre l'APP et le renfort minéral sont mises en évidence et limitent le processus de développement de la structure thermiquement isolante (char). Les propriétés FR résultantes sont faibles alors que les matériaux composites contenant des dérivés bromés atteignent les performances recherchées. Néanmoins, ces dérivés bromés présentent des problèmes environnementaux. Par conséquent, le dernier chapitre traite des procédés d'ignifugation en surface des matériaux PP composites. Avant application d'une peinture protectrice, les matériaux sont traités par des plasmas de décharge radiofréquence générés à basse pression (O2, Ar, purs ou en mélange). Au travers d'une analyse globale de la topographie, de l'évolution de la composition chimique de surface et de la mouillabilité, nous proposons des mécanismes de réarrangements se produisant à la surface de la matrice PP. Nous montrons que ces mécanismes conditionnent les propriétés d'adhérence des matériaux traités et diffèrent pour chaque matériau en fonction de leur composition et de la nature des renforts.

Mots-clés : Polypropylène – alliages de polymères – compatibilisation – ignifugation – propriétés thermomécaniques – matériaux composites – traitement de surface par plasma froid – adhérence

IMPROVEMENT OF THE THERMOMECHANICAL AND FLAME RETARDANT PROPERTIES OF POLYPROPYLENE : Applications to electrical equipments

Our study deals with the processes used in order to improve the thermomechanical and fire retardant (FR) properties of polypropylene (PP) materials used in electrical equipments. The first chapter concerns the improvement of the thermomechanical properties trough the development of polymer alloys. Bisphenol A polycarbonate (PC) is used as modifying polymer in the PP matrix. To improve the compatibilization of the polymer blends, two compatibilizing agents (AC) have been evaluated but the obtained properties are not sufficient and thus improvement of the properties was thus achieved using inorganic fillers. The second chapter is about the processes for imparting flame retardancy to PP materials reinforced by mineral fillers (mica, talc or calcium carbonate). Two types of FR additives are tested: a phosphorous compound (APP: ammonium polyphosphate) used in intumescent systems and various brominated compounds. In the case of the composite materials containing calcium carbonate, interactions between APP and fillers are evidenced and restrict the development of the protective thermally insulating structure (char) resulting in low FR properties whereas formulations with brominated compound present acceptable properties. However Br compounds present some environmental concerns. As a consequence, the last chapter deals with the processes that allow imparting flame retardancy to the PP composites surface. Before applying a FR protective paint, the materials are treated by low pressure radiofrequency cold plasma (O₂, Ar, pure or mixture of them). By means of a global analysis of the topography, the surface chemical composition evolution and wettability, we propose some rearrangement mechanisms occurring at the PP matrix surface. We demonstrate that these mechanisms influence the adhesive properties of the treated materials and differ for each material as a function of the composition and nature of the fillers.

Keywords: Polypropylene – polymer alloys – compatibilization – ignifugation – thermomechanical properties – composite materials – cold plasma treatment – adhesive properties