

N°ordre : 42269

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
École doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique Énergétique et Matériaux
par

Esma AYAD

**Développement de fibres fines multicomposantes pour la
filtration de l'air**

Soutenue le 13 décembre 2016 devant la Commission d'Examen :

Prof. Marie France LACRAMPE
Prof. Christian GONDARD
Prof. Jean Charles MAJESTE
Dr. Jean Jacques FLAT
Dr. Anne GONTHIER
Prof. Éric DEVAUX

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

À mes défunts grands-parents paternels

À mes grands-parents maternels

À mes parents

À mes deux frères

À ma sœur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de GENie des Matérieux TEXtiles dirigé par le professeur Ludovic Koehl, et en collaboration avec le Centre Européen des Textiles Innovants (CETI).

Je tiens avant tout à remercier les instances, notamment le pôle de compétitivité Up-Text qui a labellisé le projet et la région Hauts de France qui ont financé le projet. Je remercie les membres du consortium du projet et plus particulièrement le partenaire industriel Honeywell pour avoir coordonné le projet.

Mes remerciements vont à mon directeur de thèse, le Professeur Éric DEVAUX, pour la confiance accordée. Ce fut un grand honneur pour moi d'avoir été choisie pour ce projet. Merci pour la disponibilité malgré les nombreuses responsabilités. Je remercie le Professeur Christine CAMPAGNE qui m'a encouragée dans ce que j'ai pu entreprendre. J'ai pu acquérir une plus grande confiance en moi. Je remercie profondément le Docteur Aurélie CAYLA qui s'est toujours montrée disponible. Merci pour tes conseils et ta grande rigueur incontestable. Merci au Docteur François RAULT pour les différents échanges scientifiques.

Un grand merci au Docteur Anne GONTHIER pour m'avoir encadrée au CETI. Merci de m'avoir orientée de façon juste dans mes choix durant ma thèse. Je remercie également le Docteur Matthieu COQUELLE qui a participé au bon déroulement de mes travaux pendant quelques mois.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers le Professeur Jean Charles MAJESTE (Université Jean Monnet de Saint Etienne) et le Professeur Christian GONDARD (Responsable scientifique de CelEment) pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie également le Docteur Jean Jacques FLAT (Responsable de recherche chez ARKEMA Serquigny), le Docteur Anne GONTHIER pour avoir accepté d'être examinateurs et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury. Je remercie le Professeur Marie France LACRAMPE (Ecole des Mines de Douai) pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

Je souhaite également remercier le personnel du GEMTEX, les techniciens Guillaume Lemort et Nicolas Dumont. Je remercie également le Docteur Philippe Vroman, maître de conférences l'ENSAIT, pour la coordination du projet. Je remercie Barbara Visca qui lors de son stage, m'a aidée dans la fin des travaux de thèse. Merci au personnel du CETI pour son accueil. Je remercie particulièrement les techniciens, Julien Ritaine, Ludovic Vautrin et Moussa Benbahlouli sans oublier Mathilde Ravé, qui ont contribué à l'avancement de mes travaux. Merci à Alexandra Delforge pour ta bonne humeur.

Ma gratitude va aussi au Docteur Séverine Bellayer pour les nombreux clichés au microscope électronique à balayage réalisés à l'école nationale supérieure de chimie de Lille.

Mes remerciements vont aux doctorants de la Maison des Sciences. Les anciens doctorants, aujourd'hui Docteurs, Chloé Butstraen, Boris Duchamp et Aude Morel. Une pensée particulière pour Yesim Oguz. Je remercie mes collègues au sein du projet, Selven Rungiah et Taha Jerbi. Merci à Paul Dewasch, Eugène Pilard, Juliette Minet, May Kahoush, Tarun Agrawal, Razieh Hashemi, et tous les doctorants que j'ai pu croisés.

Je tiens à remercier le Docteur Raber Inoubli qui m'a encouragée et poussée à faire une thèse. Je profite pour remercier Cathy pour son soutien ; merci également à Arnaud.

Merci à mes amis et mes proches en particulier Lydia.

Enfin, je tiens à terminer mes remerciements à mes parents, mes frères, ma sœur, mes grands-parents, ma tante, ma famille qui m'ont toujours soutenue et cru en moi.

Sommaire

Remerciements.....	3
Sommaire	6
Introduction générale.....	14
Conclusion générale	242

CHAPITRE A. État de l'art sur les fibres fines

1 Généralités sur la filtration de l'air par des médias fibreux	25
<i>1.1 Principe de la filtration de l'air</i>	<i>25</i>
1.1.1 Définition d'un média filtrant	25
1.1.2 Définition d'un média fibreux nontissé.....	26
1.1.3 Caractéristiques principales des médias de filtration	27
1.1.4 Les médias fibreux nontissés pour la filtration	28
<i>1.2 Théorie sur la filtration par des médias fibreux nontissés</i>	<i>30</i>
1.2.1 Mécanismes de filtration	30
1.2.2 Expression théorique de l'efficacité de filtration	31
<i>1.3 Propriétés structurelles des voiles nontissés influençant les propriétés de filtration</i>	<i>33</i>
1.3.1 Influence de l'épaisseur et de la compacité des médias fibreux	33
1.3.2 Influence du diamètre des fibres constituant les médias	33
<i>1.4 Conclusion partielle</i>	<i>35</i>
2 Techniques de mise en œuvre des fibres fines par les nontissés.....	36
<i>2.1 Procédé de filage électrostatique</i>	<i>36</i>
2.1.1 Procédé de filage électrostatique par voie solvant	37
2.1.2 Procédé de filage électrostatique par voie fondue.....	40
2.1.3 Application à la filtration de l'air.....	41
<i>2.2 Procédé meltblown</i>	<i>42</i>
2.2.1 Principe du procédé meltblown.....	42
2.2.2 Paramètres influençant la formation des fibres	43
2.2.3 Application à la filtration de l'air.....	44
<i>2.3 Procédé spunbond</i>	<i>45</i>
<i>2.4 Autres procédés de mise en œuvre de fibres fines</i>	<i>46</i>
2.4.1 Procédé « Flash spinning ».....	46
2.4.2 Procédé de filage centrifuge	46
2.5 Conclusion partielle	47
3 Mise en œuvre des fibres fines par la dissociation des fibres bicomposantes	48
<i>3.1 Principe du filage bicomposant.....</i>	<i>48</i>
<i>3.2 Application des fibres bicomposantes à la filtration de l'air</i>	<i>50</i>

3.2.1	Fibres bicomposantes dissociées par dissolution d'un matériau	50
3.2.2	Fibres bicomposantes dissociées par action mécanique.....	51
3.3	Propriétés intrinsèques des polymères influençant la dissociation mécanique des fibres	
3.3.1	Influence de la viscosité des polymères	54
3.3.2	Influence de la température de cristallisation des polymères.....	56
4	Conclusion.....	57
	Références bibliographiques	58

CHAPITRE B. Étude expérimentale sur la forme de l'interface de la morphologie d'une fibre bicomposante

1 État de l'art sur les instabilités interfaciales.....	67
<i>1.1 Défauts d'interface dans le procédé de coextrusion à filière rectangulaire.....</i>	<i>68</i>
<i>1.2 Défauts d'interface dans le procédé de coextrusion à filière circulaire.....</i>	<i>74</i>
<i>1.3 Conclusion partielle</i>	<i>81</i>
2 Méthodes expérimentales	83
<i>2.1 Matériaux utilisés.....</i>	<i>83</i>
<i>2.1.1 Le polypropylène.....</i>	<i>83</i>
<i>2.1.2 Le polyamide-6</i>	<i>84</i>
<i>2.2 Mise en œuvre des filaments bicomposants.....</i>	<i>85</i>
<i>2.2.1 Présentation de la ligne de filage multicomposante en voie fondue</i>	<i>85</i>
<i>2.2.2 Conditions de filage des fibres bicomposantes</i>	<i>88</i>
<i>2.3 Techniques de caractérisation</i>	<i>90</i>
<i>2.3.1 Propriétés rhéologiques des matériaux polymères</i>	<i>90</i>
<i>2.3.2 Caractérisation morphologique</i>	<i>93</i>
3 Résultats et discussions	95
<i>3.1 Propriétés rhéologiques des matériaux polymères</i>	<i>95</i>
<i>3.1.1 Analyse de la viscosité en fonction de la température</i>	<i>95</i>
<i>3.1.2 Combinaison des analyses de rhéologie rotationnelle et capillaire.....</i>	<i>98</i>
<i>3.2 Propriétés morphologiques des fibres bicomposantes.....</i>	<i>101</i>
<i>3.2.1 Observations microscopiques des morphologies « côte-à-côte ».....</i>	<i>101</i>
<i>3.2.2 Observations microscopiques des morphologies « segmentées ».....</i>	<i>103</i>
4 Corrélation entre l'observation microscopique des morphologies des fibres bicomposantes et les propriétés rhéologiques des matériaux polymères	105
5 Conclusion.....	109
Références bibliographiques	111

CHAPITRE C. Influence du placement des polymères dans la fibre bicomposante pour la séparation ultérieure des matériaux

1 État de l'art sur la cohésion des matériaux à l'interface entre deux polymères	117
<i>1.1 Généralités sur la structure des polymères semi-cristallins</i>	<i>118</i>
1.1.1 Structure des polymères semi-cristallins	118
1.1.2 Propriétés viscoélastiques	120
1.1.3 Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins	121
<i>1.2 Propriétés mécaniques et viscoélastiques des polymères associés dans un produit multicouche</i>	<i>123</i>
1.2.1 Définition de l'interface polymère/polymère dans un produit multicouche	123
1.2.2 Influence de l'interface polymère/polymère sur les propriétés mécaniques d'un produit multicouche	125
1.2.3 Propriétés mécaniques des fibres multicomposantes	126
1.2.4 Estimation des propriétés mécaniques : application de la loi des mélanges (ROM)	131
1.2.5 Influence de l'interface polymère/polymère sur les propriétés viscoélastiques d'un produit multicouche.....	133
<i>1.3 Conclusion.....</i>	<i>135</i>
2 Méthodes expérimentales	137
<i>2.1 Matériaux utilisés.....</i>	<i>137</i>
<i>2.2 Mise en œuvre des filaments bicomposants.....</i>	<i>138</i>
<i>2.3 Techniques de caractérisation</i>	<i>139</i>
2.3.1 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	139
2.3.2 Propriétés viscoélastiques	141
2.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	143
3 Résultats et discussion.....	144
<i>3.1 Propriétés des fibres à morphologie cœur/gaine (une interface)</i>	<i>144</i>
3.1.1 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	144
3.1.2 Propriétés viscoélastiques	148
3.1.3 Propriétés morphologiques.....	151
3.1.4 Conclusions	152

<i>3.2 Propriétés des fibres à morphologie îles-en-mer (37 interfaces)</i>	153
3.2.1 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	153
3.2.2 Propriétés viscoélastiques	156
3.2.3 Propriétés morphologiques.....	158
3.2.4 Conclusions	159
4 Conclusion	159
Références bibliographiques	162

CHAPITRE D. Élaboration des fibres fines par l'intermédiaire des voiles nontissés

1 Mise en œuvre des voiles nontissés.....	168
<i>1.1 Mise en œuvre par le procédé de cardage par voie sèche</i>	<i>169</i>
1.1.1 Matériaux	169
1.1.2 Principe du procédé de cardage.....	172
<i>1.2 Mise en œuvre par le procédé spunbond.....</i>	<i>175</i>
1.2.1 Principe du procédé spunbond	175
1.2.2 Conditions de mise en œuvre	177
1.2.3 Influence du rapport massique dans la morphologie 37 îles-en-mer	179
2 Dissociation des fibres constituant les voiles nontissés	180
<i>2.1 Principe de dissociation des fibres par le procédé d'hydroliage.....</i>	<i>180</i>
2.2 Techniques de caractérisation indirecte de la fracturation	183
2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	183
2.2.2 Mesure de perméabilité à l'air.....	184
2.2.3 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	186
3 Résultats	187
<i>3.1 Fracturation des voiles nontissés cardés</i>	<i>187</i>
3.1.1 Mesure des propriétés structurelles des nontissés	187
3.1.2 Analyse de la perméabilité à l'air.....	188
3.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	190
3.1.4 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale	192
3.1.5 Conclusion partielle.....	193
<i>3.2 Fracturation des voiles nontissés spunbond</i>	<i>194</i>
3.2.1 Mesure des propriétés structurelles des nontissés	194
3.2.2 Analyse de la perméabilité à l'air.....	195
3.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	199
3.2.4 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale	201
3.2.5 Conclusion partielle.....	203
4 Conclusion.....	203
Références bibliographiques	205

CHAPITRE E. Optimisation des conditions de mise en œuvre des fibres fines

1 Développement de voiles nontissés contenant des fibres îles-en-mer (300) par le procédé de cardage voie sèche.....	210
<i>1.1 Mise en œuvre des filaments bicomposants à morphologie 300 îles-en-mer.....</i>	<i>211</i>
<i>1.2 Fracturation des fibres constituant les voiles nontissés.....</i>	<i>214</i>
1.2.1 Mesure des propriétés structurelles des nontissés	214
1.2.2 Analyse de la perméabilité à l'air.....	215
1.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	219
1.2.4 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des voiles nontissés	223
1.2.5 Conclusion partielle.....	226
2 Influence de l'étirage sur les filaments issus du filage bicomposant	227
<i>2.1 Conditions de mise en œuvre.....</i>	<i>227</i>
<i>2.2 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale</i>	<i>229</i>
2.2.1 Module d'Young	229
2.2.2 Contrainte à la rupture.....	232
2.2.3 Allongement à la rupture.....	234
<i>2.3 Conclusion partielle</i>	<i>236</i>
3 Conclusion.....	237
Références bibliographiques	238

Introduction générale

Introduction générale

Depuis plusieurs années, la qualité de l'air devient un enjeu majeur de santé publique et le ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie en a fait sa priorité. Le 21 juin 2016, un arrêté ministériel a été établi sur la classification des voitures en fonction de leur niveau d'émission de polluants atmosphériques. Ainsi, les personnes possédant un « certificat qualité de l'air » pourront bénéficier d'avantages de circulation. L'État français a mis en place ce plan d'action dans le but d'améliorer la qualité de l'air et de réduire l'émission de polluants de manière pérenne. Dans le milieu industriel, l'assainissement de l'air ambiant passe par un dépoussiérage efficace au moyen de poches filtrantes. Ainsi, les fumées chargées de poussières traversent une couche filtrante sur laquelle les particules vont se déposer. Lorsque la protection collective est insuffisante ou lorsqu'un travailleur est susceptible d'inhaler des poussières ou des aérosols, le port de masques de protection devient obligatoire. La nocivité des polluants atmosphériques dépend de leur composition chimique et de la taille des particules. Les secteurs agricoles, industriels et les transports sont les principaux générateurs de polluants. Les particules fines avec un diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ sont considérées comme les plus nocives pour l'homme. En France, une grande partie des décès peut être attribuée à la forte concentration de ces particules dans les grandes agglomérations selon un rapport de l'Institut de Veille Sanitaire français [1]. Le double objectif de réduction d'émission de particules fines et d'efficacité de filtration de l'air constitue donc un enjeu sociétal majeur. Les filtres sont présents dans le secteur industriel pour les installations de combustion, les moteurs des véhicules ou encore les masques de protection. Il existe plusieurs types de filtres composés de différents supports : membranaire, à charbon actif, à métal fritté ou nontissé. Aujourd'hui, les supports de filtration sont principalement composés de voiles nontissés. En effet, leurs coûts de mise en œuvre et les vitesses de production offrent un avantage économique aux industriels. Les filtres sont sélectionnés selon leur efficacité. Celle-ci représente la variation de la concentration de particules entre l'amont et l'aval. Les propriétés recherchées sont donc une efficacité de filtration élevée et une perméabilité à l'air faible pour obtenir un bon produit. Les études scientifiques sur le sujet se sont multipliées et s'accordent sur les caractéristiques

physiques des media filtrants. Ainsi, l'efficacité de filtration est augmentée avec la diminution du diamètre des fibres constituant le media filtrant [2,3]. Ce dernier peut être mis en œuvre par différents procédés :

- la voie solvant où les voiles obtenus sont composés de fibres d'un diamètre submicronique.
- la voie sèche où les fibres sont transformées en voiles nontissés par un procédé de cardage
- la voie fondue où les nontissés peuvent être fabriqués par deux techniques principales. Les fibres des voiles obtenus par un procédé meltblown ont un diamètre de l'ordre de 2 μm , alors que celles issues d'une technologie de type spunbond ne dépassent pas les 10 μm .

Les procédés par voie solvant ou meltblown présentent des avantages avec l'obtention de produits pouvant répondre aux exigences sévères de filtration. Toutefois, l'utilisation de solvants ou encore la faible résistance mécanique des voiles limitent leur utilisation dans le secteur industriel. Les fibres issues du procédé spunbond ne favorisent pas l'amélioration des propriétés de filtration à cause de leur diamètre élevé. Toutefois, la dissociation de fibres bicomposantes constituant les voiles issus d'une technologie spunbond ou d'un procédé de cardage est une alternative pertinente. Les fibres bicomposantes sont mises en œuvre par la coextrusion de deux polymères selon un arrangement morphologique spécifique. L'association des polymères selon des morphologies « segmentée » et « îles-en-mer » sont privilégiées car elles favorisent la dissociation ultérieure des composants et l'obtention de fibres plus fines. En effet, l'application d'une action mécanique permet de fracturer les composants des fibres et diminuer leur diamètre (**Figure 1**). Ainsi, le procédé de filage bicomposant permet dans un premier temps la production des fibres qui sont ensuite transformées en voiles nontissés par cardage. Les structures nontissées à bases de fibres bicomposantes peuvent également être mises en œuvre par un procédé spunbond.

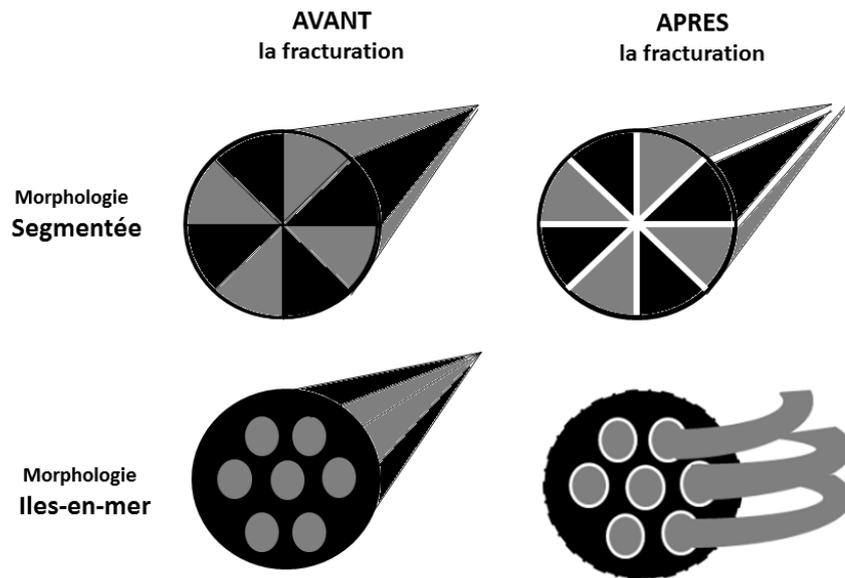


Figure 1 : Morphologies « segmentée » et « îles-en-mer » avant et après fracturation

Cependant, la maîtrise de la mise en œuvre de ces fibres est complexe. Un compromis doit être trouvé entre l'obtention d'une morphologie à interface stable et suffisamment faible pour permettre une fracturation efficace (**Figure 2**). Les polymères doivent ainsi être distribués de façon homogène sans déformation, et présenter une cohésion faible pour faciliter leur séparation ultérieure.

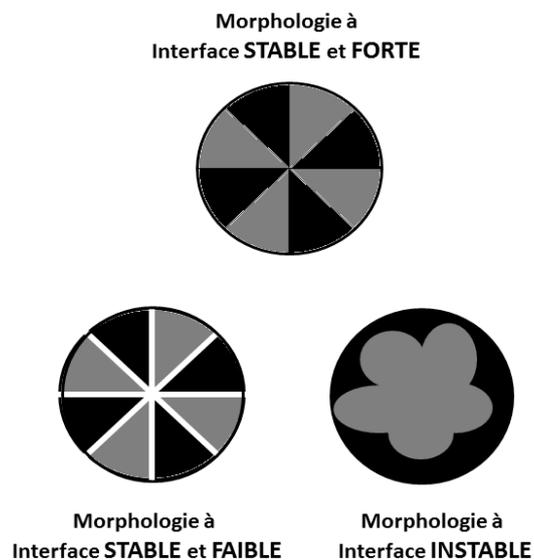


Figure 2 : Description des interfaces observées dans des structures segmentées

C'est dans ce contexte scientifique que le projet de recherche **FILAIRCO** (14^{ème} appel à projets du Fond Unique Interministériel -FUI-) s'inscrit. L'objectif du programme est le développement de fibres biCOmposantes pour la FIiltration de l'AIr. Le projet, labellisé par le pôle de compétitivité Up-Text est composé d'un consortium de trois laboratoires universitaires ou centres techniques et de huit entreprises (**Figure 3**) :

- le laboratoire de GÉnie et Matériaux TEXtiles de l'ENSAIT (Roubaix, France), le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Nancy, France), et le Centre Européen des Textiles Innovants (Tourcoing, France).
- Arkema, Honeywell, Carpentier & Preux, Libeltex, Mecaplast, Mortelecque, Pylote et RBC.

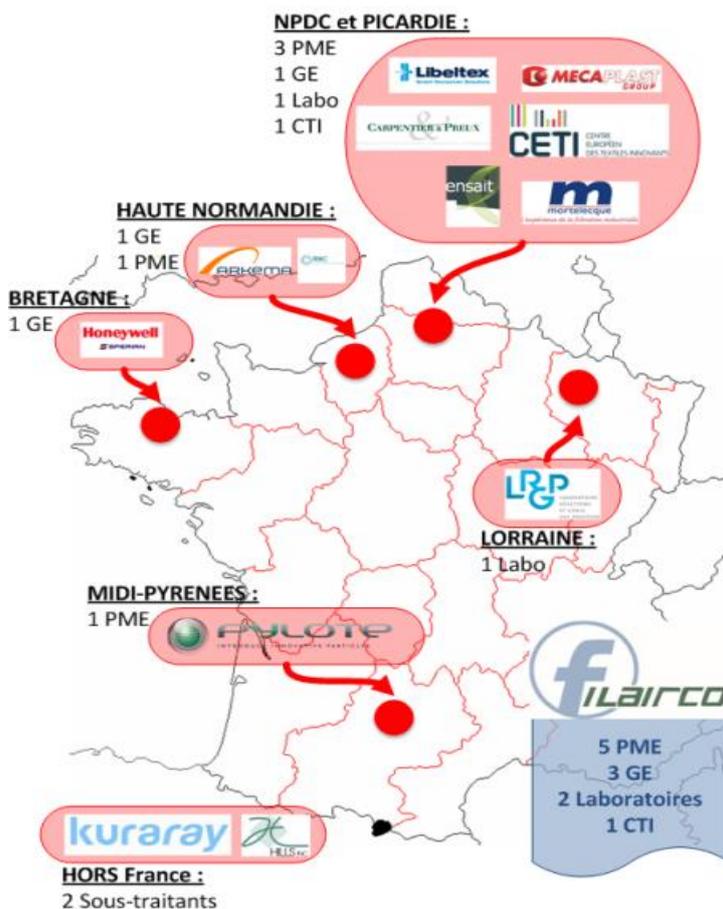


Figure 3 : Consortium du projet FILAIRCO

La mise en œuvre des fibres est réalisée par un procédé de filage bicomposant dans un premier temps. La transformation en fibres fines est ensuite effectuée par des procédés nontissés permettant d'obtenir des surfaces spécifiques équivalentes à des fibres de diamètre inférieur à 2 μm . La mise en œuvre des produits est réalisée au Centre Européen des Textiles Innovants (CETI) et l'analyse des mécanismes mis en jeu dans le procédé de filage bicomposant est effectuée au GEMTEX.

L'objectif de cette thèse est l'identification des paramètres pertinents influant sur le filage bicomposant afin de contrôler les morphologies des fibres. Dans un second temps, la sélection des matériaux polymères favorisant la séparation est validée par la mise en œuvre des structures nontissées obtenues par deux types de procédés (voie fondue et voie sèche). À terme, l'étude permet la production de fibres fines avec un diamètre unitaire inférieur à 2 μm .

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les fibres fines. Les généralités et le principe de la filtration de l'air sont présentés pour mettre en avant les caractéristiques des fibres recherchées. Les différents procédés de mise en œuvre des structures nontissées en vue de l'obtention de fibres d'un diamètre inférieur à 2 μm sont répertoriés. La sélection des techniques de fabrication oriente la suite des travaux. Le filage bicomposant permet une étude complète sur les propriétés intrinsèques des polymères à associer pour le développement des nontissés par la suite.

Le deuxième chapitre se concentre sur la sélection des polymères en fonction de leurs propriétés rhéologiques. Un état de l'art sur l'influence de la viscosité des matériaux sur les produits multicouches introduit l'étude. Les méthodes expérimentales sont présentées. Les rhéomètres rotationnel et capillaire sont ainsi utilisés pour l'analyse de la fluidité des polymères. La corrélation entre les propriétés rhéologiques et l'observation microscopique de la morphologie « segmentée » des fibres est réalisée. Les matériaux adaptés sont donc sélectionnés selon leur viscosité.

Le troisième chapitre consiste à étudier l'assemblage des polymères dans la morphologie « 37 îles-en-mer ». La structure offre deux possibilités de placement. Le choix de ce dernier se fait par l'étude des propriétés mécaniques et viscoélastiques des filaments bicomposants. En effet, ces analyses permettent d'évaluer la cohésion entre les matériaux et donc leur faculté à se séparer.

À partir des études des deux précédents chapitres, la validation des paramètres identifiés est vérifiée dans le quatrième chapitre. La mise en œuvre des structures nontissées par deux procédés est présentée. Le premier implique la transformation des filaments issus du filage bicomposant en structures nontissées. Le second procédé permet la production directe des voiles nontissés. Les fibres fines sont obtenues par leur fracturation par la technologie d'hydroliage. La diminution du diamètre des fibres est évaluée par l'analyse de la perméabilité à l'air et l'observation microscopique des structures nontissées.

Enfin, en se basant sur les résultats obtenus dans le chapitre précédent, la cinquième partie aborde la mise en œuvre de fibres encore plus fines. En effet, l'augmentation du nombre d'îles de 37 à 300 permet théoriquement de diminuer encore significativement le diamètre des fibres. La production des voiles nontissés composés de ces fibres est réalisée et l'influence de l'étirage sur le diamètre initial des filaments issus du filage bicomposant est discutée en vue d'optimiser leur mise en œuvre.

Références bibliographiques

- [1] Rapport invs santé publique FRANCE, (2015). <http://invs.santepubliquefrance.fr/Publications-et-outils/Rapports-et-syntheses/Environnement-et-sante/2016/Impacts-de-l-exposition-chronique-aux-particules-fines-sur-la-mortalite-en-France-continentale-et-analyse-des-gains-en-sante-de-plusieurs-scenarios> (consulté le 6 octobre 2016).
- [2] C.N. Davies, *Filtration of aerosols*, J. Aerosol Sci. 14 (1983) 147-161. doi:10.1016/0021-8502(83)90039-3.
- [3] R.S. Barhate, S. Ramakrishna, *Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials*, J. Memb. Sci. 296 (2007) 1-8. doi:10.1016/j.memsci.2007.03.038.

Chapitre A

CHAPITRE A. État de l'art sur les fibres fines

1	Généralités sur la filtration de l'air par des médias fibreux	25
1.1	<i>Principe de la filtration de l'air</i>	25
1.1.1	Définition d'un média filtrant	25
1.1.2	Définition d'un média fibreux nontissé.....	26
1.1.3	Caractéristiques principales des médias de filtration	27
1.1.4	Les médias fibreux nontissés pour la filtration	28
1.2	<i>Théorie sur la filtration par des médias fibreux nontissés</i>	30
1.2.1	Mécanismes de filtration	30
1.2.2	Expression théorique de l'efficacité de filtration	31
1.3	<i>Propriétés structurelles des voiles nontissés influençant les propriétés de filtration</i>	33
1.3.1	Influence de l'épaisseur et de la compacité des médias fibreux	33
1.3.2	Influence du diamètre des fibres constituant les médias	33
1.4	<i>Conclusion partielle</i>	35
2	Techniques de mise en œuvre des fibres fines par les nontissés.....	36
2.1	<i>Procédé de filage électrostatique</i>	36
2.1.1	Procédé de filage électrostatique par voie solvant	37
2.1.2	Procédé de filage électrostatique par voie fondue.....	40
2.1.3	Application à la filtration de l'air	41
2.2	<i>Procédé meltblown</i>	42
2.2.1	Principe du procédé meltblown.....	42
2.2.2	Paramètres influençant la formation des fibres	43
2.2.3	Application à la filtration de l'air	44
2.3	<i>Procédé spunbond</i>	45
2.4	<i>Autres procédés de mise en œuvre de fibres fines</i>	46
2.4.1	Procédé « Flash spinning ».....	46
2.4.2	Procédé de filage centrifuge	46
2.5	<i>Conclusion partielle</i>	47
3	Mise en œuvre des fibres fines par la dissociation des fibres bicomposantes	48
3.1	<i>Principe du filage bicomposant.....</i>	48

3.2	<i>Application des fibres bicomposantes à la filtration de l'air</i>	50
3.2.1	Fibres bicomposantes dissociées par dissolution d'un matériau	50
3.2.2	Fibres bicomposantes dissociées par action mécanique.....	51
3.3	Propriétés intrinsèques des polymères influençant la dissociation mécanique des fibres	54
3.3.1	Influence de la viscosité des polymères	54
3.3.2	Influence de la température de cristallisation des polymères.....	56
4	Conclusion	57
	Références bibliographiques	58

CHAPITRE A. État de l'art sur les fibres fines

Préambule

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique sur les fibres fines qui est divisée en trois parties. Les généralités sur la filtration de l'air par des médias fibreux font l'objet de la première partie ; suivies des différentes techniques de mise en œuvre des fibres fines. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéressons à une méthode de fabrication spécifique impliquant la dissociation des composants des fibres bicomposantes.

1 Généralités sur la filtration de l'air par des médias fibreux

Dans cette première partie, le principe général de la filtration de l'air qui représente l'application du projet FILAIRCO est introduit. Les propriétés des filtres et les mécanismes généraux de filtration sont ensuite présentés. Enfin, l'influence des caractéristiques physiques des médias fibreux constituant les filtres est décrite.

1.1 Principe de la filtration de l'air

1.1.1 Définition d'un média filtrant

D'après Burchas et Sutherland [1], un média filtrant est « un matériau, qui sous les conditions de fonctionnement du filtre, est perméable à un ou plusieurs composants d'un mélange, d'une solution ou d'une suspension mais est imperméable aux composants restants ». Les médias filtrants sont constitués de différents supports selon l'efficacité recherchée. Ainsi, les membranes filtrantes ont été développées pour permettre la purification de molécules sur le poids moléculaire. L'efficacité de filtration est étroitement associée aux diamètres des fibres qui composent la membrane en laissant passer ou non des particules sur une sélection stérique. Freudenberg Nonwovens, a été le premier et le plus important producteur et vendeur de membranes filtrantes pour les marchés de filtration à ultra-haute efficacité. Il existe également

d'autres médias filtrants tels que les supports à charbon actif qui sont utilisés pour la filtration de très fines particules [1,4].

1.1.2 Définition d'un média fibreux nontissé

La filtration consiste à retenir des particules de petites dimensions grâce à un support poreux défini par le filtre. Ce dernier est généralement constitué de médias fibreux nontissés dont les caractéristiques vont influencer les propriétés de filtration. Un média fibreux nontissé est défini comme « un voile de fibres naturelles ou synthétiques qui n'ont pas été tissées et qui peuvent être liées entre elles de différentes façons » [2].

Dans le domaine du textile, les fibres sont classées selon leur diamètre dans l'unité du tex qui correspond à la masse en grammes de 1000 mètres de fil [3] :

- Les fibres grossières ont une masse linéique comprise entre 2,4 et 1 dtex
- Les microfibres avec une masse linéique comprise entre 1 et 0,3 dtex
- Les fibres submicroniques ont une masse linéique inférieure à 0,3 dtex

La production des voiles nontissés ne cesse de croître ces dernières années dans plusieurs domaines d'application tels que les secteurs de l'automobile ou la construction (médias utilisés pour l'isolation thermique) comme indiqué sur **Figure A1**. Aujourd'hui, la production des médias fibreux nontissés destinés à la filtration connaît un essor grandissant.

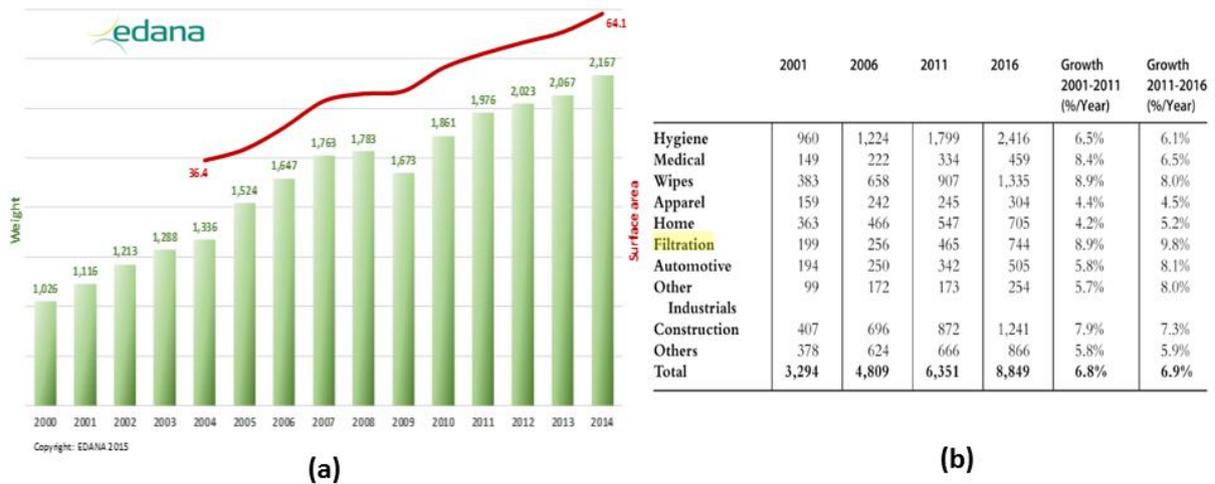


Figure A1 : (a) Production des nontissés en Europe au cours des années et (b) Domaines d'application des nontissés [2,4]

1.1.3 Caractéristiques principales des médias de filtration

Les filtres constitués de voiles nontissés possèdent deux propriétés principales qui les caractérisent :

L'efficacité du filtre

Elle est définie comme la capacité à retenir les particules liquides ou solides dans un fluide et elle s'exprime en pourcentage. L'Équation A1 définit l'efficacité qui représente la concentration de particules retenues entre l'aval et l'amont du filtre [4].

$$E = 1 - \frac{C_{aval}}{C_{amont}} \quad \text{Équation A1}$$

Avec E l'efficacité de filtration, C_{aval} et C_{amont} les concentrations de particules entre l'aval et l'amont.

La perte de charge

Elle représente la différence entre les pressions statiques en amont (P_{amont}) et en aval (P_{aval}) du support filtrant [4]. Cette propriété caractérise la résistance à l'écoulement de l'air du média nontissé et est déterminée par l'**Equation A2**:

$$\Delta P = P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}} \quad \text{Équation A2}$$

Avec ΔP , P_{amont} et P_{aval} en Pascals

Ainsi, deux propriétés sont principalement recherchées en filtration de l'air : une haute efficacité et une faible perte de charge [5,6].

1.1.4 Les médias fibreux nontissés pour la filtration

Les filtres sont classés selon leurs propriétés d'efficacité et de perte de charge comme représenté dans les **Tableau A1** et **Tableau A2**. Les normes européennes EN 779 [7] et EN 1822 [8] permettent de distinguer les catégories de filtres en fonction de leur capacité à arrêter les particules de petites tailles.

Groupe	Classe	Perte de charge (Pa)	Efficacité sur des particules de 0,4 μm (%)
Filtres grossiers	G1	250	-
	G2	250	-
	G3	250	-
	G4	250	-
Filtres fins	F7	450	80 < E < 90
	F8	450	90 < E < 95
	F9	450	95 < E

Tableau A1 : Classification des filtres selon la norme EN 779 [7]

Groupe	Classe	Efficacité minimale (%)
Filtres HEPA	H12	99,5
	H13	99,95
	H14	99,995
Filtres ULPA	U15	99,9995
	U16	99,99995
	U17	99,999995

Tableau A2 : Classification des filtres selon la norme EN 1822 [8]

On retrouve généralement 4 types de filtres :

Les filtres grossiers (classés G1 à G4) sont constitués de fibres synthétiques à base de polypropylène (PP), polyamide (PA6), polyester (PET) ou de fibres de verres. Ils sont utilisés pour la filtration de particules de taille supérieure à 5 μm pour l'évacuation de l'air des cuisines ou encore la filtration d'insectes par exemple.

Les filtres fins (classés F7 à F9) principalement composés de fibres de verre, de PET ou de PA6 et sont présents dans des installations de climatisation et peuvent constituer les manches filtrants industriels afin d'enlever des particules de taille supérieure à 1 μm .

Les filtres à haute efficacité (HEPA) (classés H12 à H14) à base de fibres de PA6 par exemple permettent de filtrer des bactéries pour l'industrie alimentaire. Les fumées de tabac peuvent également être filtrées par ce type de matériau. Ce type de média peut filtrer des particules inférieure à 1 μm .

Les filtres à ultra haute efficacité (ULPA) (classés U15 à U17) sont utilisées dans des domaines d'applications qui requièrent une grande exigence en terme de filtration tel que les salles de bloc d'opération. Des particules de taille égale à 0,1 μm peuvent être captées.

1.2 Théorie sur la filtration par des médias fibreux nontissés

1.2.1 Mécanismes de filtration

L'efficacité totale d'un filtre correspond à la somme des efficacité unitaires de collection de fibres. Selon la taille des particules à filtrer, plusieurs mécanismes de filtration existent [4]. Dans le cadre de cette thèse, la zone granulométrique des particules est inférieure à 100 μm . Les **Figure A2** et **Figure A3** représentent respectivement les différents mécanismes de filtration et les tailles des particules relatives. En effet, en fonction de la taille des particules, différents mécanismes entrent en jeu.

La diffusion brownienne

Ce mécanisme est effectif pour des particules de taille inférieure à 0,3 μm . Sous l'agitation brownienne, les particules ne suivent pas les lignes de courant et peuvent venir adhérer aux fibres par les forces de Van Der Waals et les forces électrostatiques.

L'interception directe

Les particules d'une taille supérieure à 0,3 μm suivent une ligne de courant et elles sont interceptées par une fibre lorsqu'elle s'approche de celle-ci à une distance inférieure à son rayon.

L'impaction inertielle

Ce mécanisme agit pour des particules d'une taille supérieure à 1 μm . Les particules sortent hors de la ligne de courant et viennent s'impacter contre la fibre.

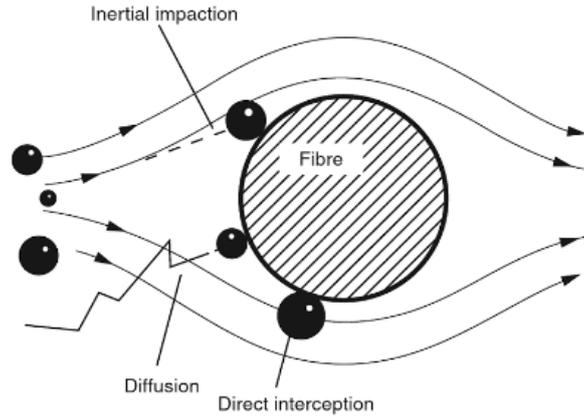


Figure A2 : Schéma représentatif des mécanismes de capture des particules [4]

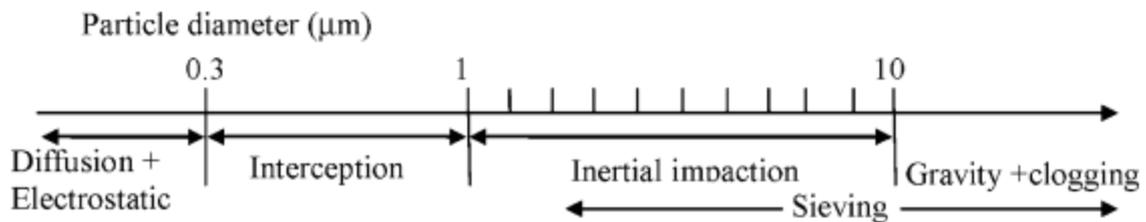


Figure A3 : Taille des particules capturées lors de la filtration [9]

Les trois mécanismes entrent en compétition lors de la filtration. Cependant, ils sont fortement influencés par la taille des particules à capturer et la structure du support filtrant, notamment le diamètre des fibres [5].

1.2.2 Expression théorique de l'efficacité de filtration

Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature [5,10] pour évaluer l'efficacité de filtration en fonction des propriétés structurelles des médias fibreux. Ils reposent tous sur la théorie de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. Ainsi, un filtre est constitué d'un support, le médium fibreux nontissé, qui peut être considéré comme un milieu poreux. En considérant la théorie de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux avec la loi de Darcy [4], le mécanisme de capture par diffusion brownienne est formulé par l'**Équation A3**.

$$P_e = \frac{U_f \times d_f}{D} \quad \text{Équation A3}$$

Avec P_e le nombre de Peclet, U_f la vitesse de filtration, d_f le diamètre des fibres et D le coefficient de diffusion donné par l'Équation A4 :

$$D = \frac{k_B \times T \times C_u}{3 \times \pi \times \mu \times d_p} \quad \text{Équation A4}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann ($1,37 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température, C_u le coefficient de correction de Cunningham relatif au diamètre de la particule, μ la viscosité et d_p le diamètre des particules.

En considérant que le filtre contienne des fibres de diamètre identique, l'efficacité globale de collection d'une fibre est définie comme la fraction de particules collectées par unité de longueur de fibre lorsque le flux d'air est perpendiculaire à l'axe fibreux [4].

L'efficacité globale d'un filtre s'exprime alors par l'Équation A5 :

$$E = 1 - e^{(-4\eta \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{Z}{\pi d_f})} \quad \text{Équation A5}$$

Avec η l'efficacité unitaire de collection d'une fibre, α la compacité du matériau, Z l'épaisseur du nontissé et d_f le diamètre de la fibres.

D'après cette expression, l'efficacité d'un filtre dépend largement des propriétés structurales du médium fibreux nontissé tels que l'épaisseur, la compacité et le diamètre des fibres constituant le voile.

1.3 Propriétés structurelles des voiles nontissés influençant les propriétés de filtration

1.3.1 Influence de l'épaisseur et de la compacité des médias fibreux

Toujours en considérant l'expression de l'efficacité globale de filtration, on remarque que l'augmentation de l'épaisseur du voile nontissé améliore les propriétés de filtration [9]. Il a également été démontré que l'efficacité est plus importante avec l'augmentation de la compacité du voile définie par l'Équation A6 [11]:

$$\alpha = \frac{G}{10^{-3} \times \rho \times Z} \quad \text{Équation A6}$$

Avec α la compacité (%), G la masse surfacique (g.m^{-2}), ρ la masse volumique (g.cm^{-3}) et Z l'épaisseur (mm).

1.3.2 Influence du diamètre des fibres constituant les médias

D'après l'expression de l'efficacité globale du filtre, son évolution se fait de manière logarithmique en fonction du diamètre des fibres. Comme démontré dans la **Figure A4**, l'efficacité évolue selon trois phases :

- Phase I : Pour des diamètres compris entre 1 et 3 μm , l'efficacité est maximale
- Phase II : Pour des diamètres compris entre 3 et 10 μm , la valeur de l'efficacité chute
- Phase III : Pour des diamètres supérieurs à 10 μm : l'efficacité diminue moins rapidement

Cependant la perte de charge ne suit pas toujours les mêmes tendances, en effet pour des diamètres inférieurs à 3 μm où l'efficacité n'évolue pas, la perte de charge diminue fortement. Ainsi, pour concilier efficacité et perte de charge, l'utilisation des fibres submicroniques est privilégiée. Le développement de ces fibres fait donc l'objet principal de cette thèse.

Toutefois, en filtration, les caractéristiques recherchées sont une efficacité importante et une perte de charge faible, un compromis est généralement trouvé pour améliorer les propriétés de filtration [12].

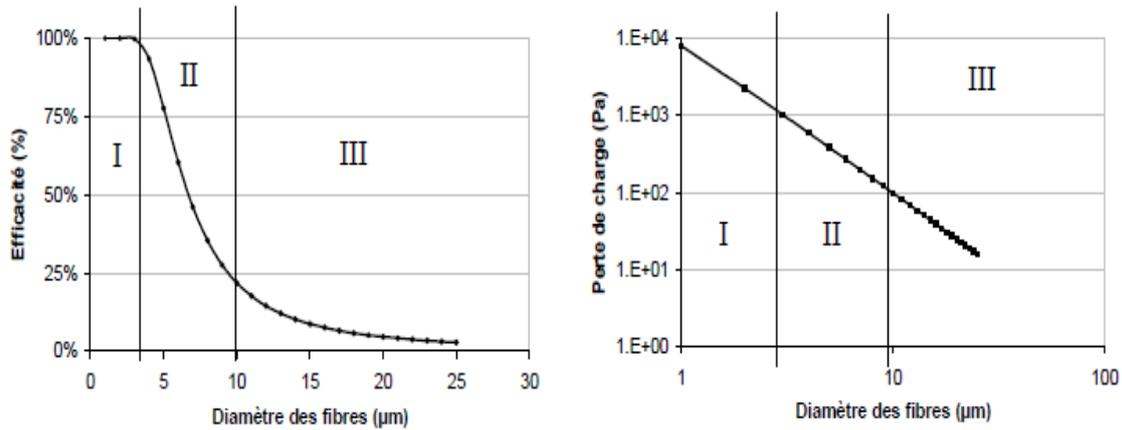


Figure A4 : Influence du diamètre des fibres sur l'efficacité et la perte de charge [11]

Le diamètre des fibres peut être prédit selon des modèles théoriques basés sur les données de filtration des voiles nontissés. Davies *et al.* [5] ont démontré qu'à partir des résultats expérimentaux de perte de charge, le diamètre des fibres constituant les nontissés pouvait être décrit à partir de l'Équation A7.

$$d_f = 2 \times \sqrt{\frac{\mu \times U_f \times Z \times 10^{-3} \times 16 \times \alpha^{\frac{3}{2}} \times (1 + 56 \times \alpha^3)}{\Delta P}} \quad \text{Équation A7}$$

Avec d_f le diamètre des fibres, μ la viscosité, U_f la vitesse de filtration, Z l'épaisseur, α la compacité et ΔP la perte de charge.

Le diamètre des fibres peut également être déterminé par l'évaluation de l'efficacité de filtration suivant l'Équation A8 suivante [13] :

$$d_f = - \frac{\ln(1 - E) \times \pi(1 - \alpha)}{4 \times \alpha \times \eta \times Z} \quad \text{Équation A8}$$

Avec d_f le diamètre des fibres, E l'efficacité de filtration, α la compacité, η l'efficacité unitaire de fibre, Z l'épaisseur.

L'efficacité de filtration varie inversement à la perméabilité à l'air. Lorsque l'efficacité augmente, la perméabilité à l'air diminue avec la diminution du diamètre des fibres constituant les médias filtrants [14,15]. La **Figure A5** représente l'évolution de l'efficacité en fonction de la perméabilité à l'air et du diamètre des fibres. La diminution du diamètre des fibres favorise l'augmentation de l'efficacité dans les conditions de validité du modèle proposé [14]. En effet, les modèles disponibles dépendent de leur domaine d'étude qui varie selon les caractéristiques des voiles nontissés mais aussi des particules ou fluides. Payen *et al.* [14] ont étudié l'influence de la forme des sections de fibres pour différents diamètres (**Figure A5**).

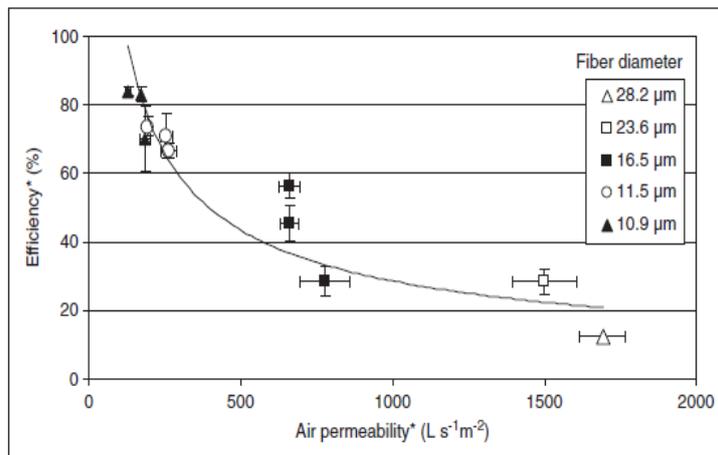


Figure A5 : Efficacité de filtration en fonction de la perméabilité à l'air et du diamètre des fibres [14]

1.4 Conclusion partielle

Les études menées sur l'amélioration des propriétés de filtration s'accordent sur l'influence des propriétés structurelles des médias fibreux constituant les filtres. En gardant les paramètres d'épaisseur et de compacité constantes, le diamètre des fibres a une grande influence sur les valeurs d'efficacité. En diminuant le diamètre des fibres, l'efficacité augmente. Dans la suite de ce chapitre, les techniques de mise en œuvre des fibres fines dont le diamètre est inférieur 2,4 dtex sont présentées.

2 Techniques de mise en œuvre des fibres fines par les nontissés

D'après la section précédente, les fibres constituant les médias fibreux influent sur les propriétés de filtration de l'air. Ainsi la diminution du diamètre des fibres permet une augmentation de l'efficacité de filtration et une diminution de la perte de charge. L'obtention de fibres fines dont le diamètre est inférieur à 2 μm est un défi difficile à relever. En effet la diminution du diamètre des fibres est limitée dans les procédés de fabrication classiques tels que le filage par voie fondue. En effet, la diminution du diamètre d'un filament est possible en diminuant le débit de la matière et en augmentant l'étirage. Cependant, la stabilité de l'écoulement n'est plus assurée dans le premier cas et la rupture des filaments lors de l'étape d'étirage limitent les conditions de mise en œuvre de fibres fines [16]. Les différentes voies de transformation de fibres fines sous la forme des nontissés sont présentées succinctement dans la suite de ce chapitre.

2.1 Procédé de filage électrostatique

La technologie de filage électrostatique plus communément appelée électrospinning suscite l'intérêt de la communauté scientifique que depuis quelques années, cependant le premier brevet sur le procédé date de 1902 [17]. La technologie utilise deux méthodes : la voie solvant plus largement étudiée et la voie fondue.

2.1.1 Procédé de filage électrostatique par voie solvant

2.1.1.1 Principe de filage

Le principe du procédé repose sur l'obtention d'un voile de fibres par l'application de charges électriques dans une solution de polymères. L'obtention des premiers filaments par la méthode d'électrospinning a été décrite en 1934 par Formhals [18]. Cette première technique de filage électrostatique a été revue quelques années plus tard pour améliorer la qualité des fibres obtenues car des défauts tels que la fusion des fibres se créaient [19]. Le schéma du procédé de filage électrostatique est représenté dans la **Figure A6**.

Le procédé est composé d'un système d'alimentation haute tension, d'une seringue munie d'une aiguille métallique, d'une pompe d'alimentation en solution et d'un collecteur statique ou rotatif pour un enroulement simultané. Des filaments de l'ordre d'une centaine de nanomètres peuvent être produits *via* ce procédé.

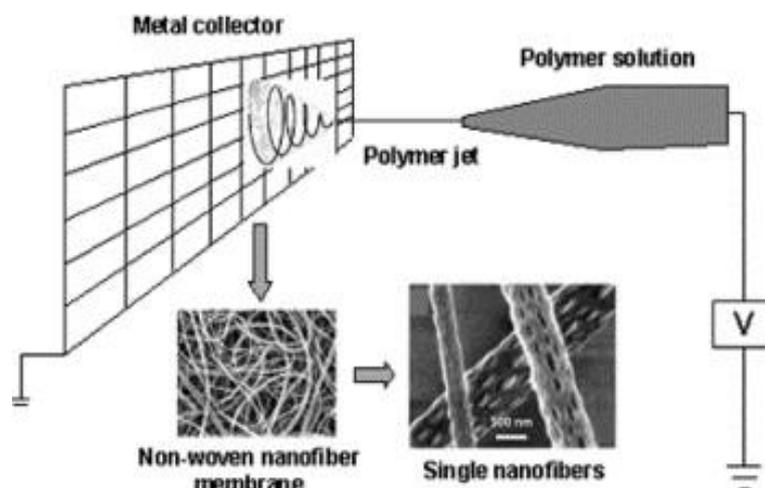


Figure A6 : Schéma décrivant le procédé du filage électrostatique [20]

Le polymère en solution est conduit sous pression à travers une aiguille métallique où une haute tension (des milliers de Volts) est appliquée. Lorsque le fluide est en mouvement, une goutte de solution est éjectée de l'aiguille et est déformée pour produire un cône appelé cône de Taylor [21]. Le fluide est alors soumis à deux forces, celle exercée par le champ électrostatique à travers le capillaire ainsi que la force de résistance à la déformation due à la tension de surface du fluide. En augmentant la tension électrique, les forces électrostatiques

deviennent assez élevées pour surmonter la tension superficielle du fluide et ce dernier s'étire pour former un long filament fortement étiré. Le solvant s'évapore et des filaments d'une extrême finesse se déposent sur le collecteur à une vitesse de l'ordre d'une centaine de mètres par seconde. Des nanofibres de diamètre variant d'une centaine à quelques dizaines de nanomètres peuvent être produites.

La technique d'électrofilage est applicable sur une large gamme de matériaux polymères qu'ils soient naturels ou synthétiques. Le choix des matériaux dépend principalement de l'application visée.

2.1.1.2 Paramètres influençant la formation des fibres

Les études scientifiques menées ont principalement porté sur les conditions d'optimisation de formation des fibres. Ainsi, en jouant sur les paramètres du procédé, la structure des fibres et notamment la distribution du diamètre est améliorée [22]. En effet, des instabilités apparaissent lors du filage créant des défauts tels que la formation de « perles » ou de fibres « branchées ». L'application d'une charge électrique trop élevée conduit à une forte élongation du fluide qui destabilise le jet initial ; la structure alors solidifiée est composée de « perles » de polymères entre les filaments [23]. Le second type d'instabilité est la présence de fibres « branchées » due à des solutions de polymère trop concentrées et donc plus visqueuses [24].

Il est possible d'éliminer ces instabilités en ajustant les paramètres de condition de filage. Ces derniers sont gouvernés principalement par les propriétés intrinsèques de la solution de polymère, les paramètres du procédé et les paramètres ambiants.

Propriétés intrinsèques de la solution

La concentration en polymère est un paramètre important dans l'électrofilage, en effet il existe une concentration critique qui favorise la stabilité de la formation du voile de nanofibres. La plupart des études menées [25,26] s'accorde sur le même résultat : augmenter la proportion massique en polymère limite la formation de défauts et les diamètres résultants des fibres sont plus réguliers comme représentés dans la **Figure A7**. Juan *et al.* [26] ont constaté que la diminution de la concentration de la solution d'acide polylactique (PLA) dans du diméthyl

formamide et du dichlorométhane favorisait la formation de « perles ». Pour des concentrations faibles en polymère, la tension superficielle est le paramètre prédominant et des gouttes se forment.

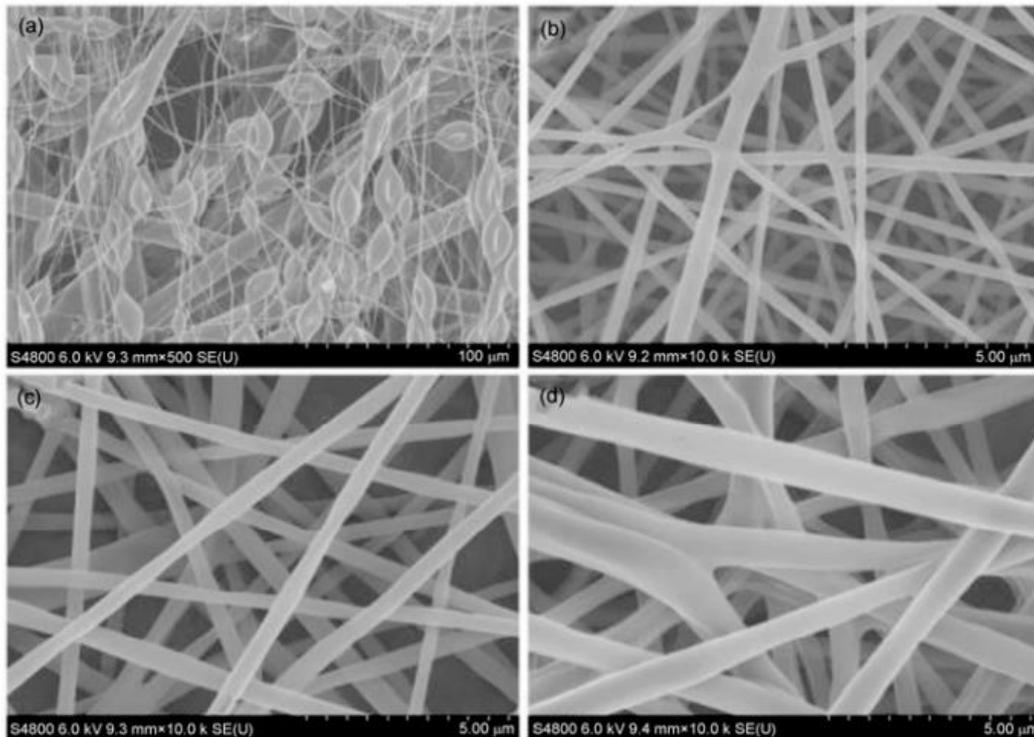


Figure A7 : Clichés MEB des fibres de PLA avec des solutions de : (a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 12% [26]

Tension appliquée

Lorsque la tension appliquée est trop importante, la solution de polymère éjectée produit un voile de fibres avec un diamètre plus important. Zhang *et al.* [27] ont montré qu'en faisant varier la tension de 5 à 13 kV, le diamètre équivalent résultant passe de 218 à 254 nm. Ainsi, l'augmentation de la tension appliquée entraîne l'augmentation du diamètre des fibres.

Distance de l'aiguille au collecteur

La taille des fibres peut être contrôlée en faisant varier la distance de l'aiguille au collecteur. L'influence de ce paramètre est toutefois négligeable d'après plusieurs études [25]. Cependant, il a été constaté qu'une distance minimale est requise pour permettre l'évaporation totale du

solvant. La diminution de cette distance fait augmenter la puissance du champ électrique, ce qui favorise la diminution du diamètre [28].

Température du dispositif de filage

Mit-Uppatham *et al.* [29] ont constaté la diminution du diamètre des fibres composées d'une solution de polyamide 6 solubilisée dans l'acide formique avec l'augmentation de la température de l'enceinte de la cabine de filage. L'augmentation de la température permettrait de réduire le degré d'enchevêtrement entre les chaînes de polymères et donc la viscosité.

2.1.2 Procédé de filage électrostatique par voie fondue

En 1981, Larrando *et al.* [30] ont introduit le principe de filage électrostatique par voie fondue en extrudant du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE). Ils ont constaté que le diamètre des filaments diminue avec l'augmentation du profil de température des polymères extrudés. Ainsi, le principe de filage électrostatique par voie fondue repose sur le même mode de fonctionnement que le filage par voie solvant, la variante est l'utilisation de granulés de polymères transformés à l'état fondu. Plusieurs polymères ont été mis en œuvre comme le résume le **Tableau A3** :

Polymère	Température (°C)
Polypropylène	220–240
Polyéthylène téréphtalate	270
Polyethylene glycol-block- ϵ -caprolactone	58.2
Polyéthylène	200–220
Polyméthyle méthacrylate	130–157
Polyamides (nylon)	220
Polystyrène	240

Tableau A3 : Liste des polymères transformés par le procédé de filage électrostatique par voie fondue et leur température d'extrusion [31]

Ce procédé présente l'avantage de limiter l'utilisation des solvants, mais le diamètre des filaments produits est plus important que celui des nanofibres mises en œuvre par voie solvant [32]. Dans l'étude de Dalton *et al.* [33], le diamètre équivalent des fibres de

polypropylène initialement égal à 35 μm est réduit considérablement jusqu'à atteindre 840 nm. L'ajout d'un additif pour réduire la viscosité des polymères permet ainsi de diminuer le diamètre des fibres.

2.1.3 Application à la filtration de l'air

Le procédé de filage électrostatique par voie solvant ou par voie fondue offre la possibilité de produire des filaments d'une extrême finesse, ce qui rend cette technique intéressante pour l'amélioration des propriétés de filtration [34,35]. Qin *et al.* [36] ont étudié l'influence du diamètre des fibres de polyacétate de vinyle (PVA) sur les propriétés de filtration des médias. L'efficacité de filtration est plus importante voire être maximale avec des nanofibres de 0,2 μm de diamètre.

D'après Chattopadhyay *et al.* [37], les particules utilisées lors des tests de filtration sont capturées plus facilement sur des médias fibreux à base de fibres de cellulose d'un diamètre de 300 nm comme le montre la **Figure A8**.

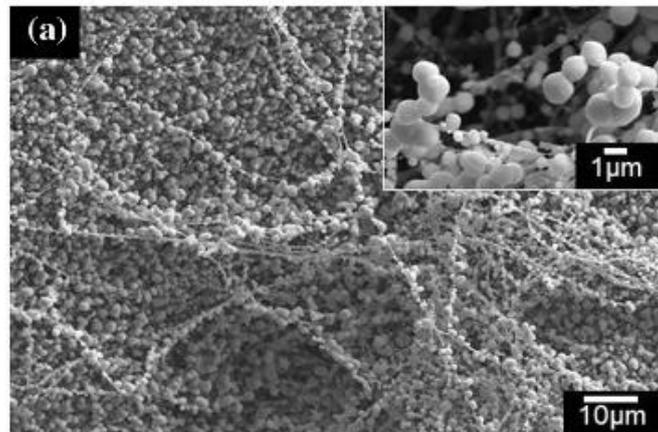


Figure A8 : Capture des particules de NaCl par des fibres obtenues par le procédé d'électrospinning [37]

Cependant, les voiles peuvent se détériorer lors des tests de filtration à cause de leur faible tenue mécanique comme l'ont démontré Han *et al.* [22]. De plus, l'accumulation de résidus de charges due à l'application de tensions électriques élevées entraîne une perte d'efficacité de filtration [25]. Les fibres développées par électrofilage par voie fondue ont également fait l'objet d'études

dans le domaine de la filtration. L'efficacité est améliorée sur des médias fibreux composés de fibres de diamètre inférieur à $6\ \mu\text{m}$ [31].

Les procédés de fabrication de fibres fines décrits ont l'avantage de produire des fibres avec des diamètres atteignant l'échelle nanométrique. Aujourd'hui, seul le procédé Nanospider™ permet une production intrustrielle [38]. Cependant l'impact environnemental non négligeable à cause de solvants rend l'utilisation de ces fibres à des fins industrielles de filtration de l'air limitée.

2.2 Procédé meltblown

2.2.1 Principe du procédé meltblown

La production de voiles nontissés par le procédé meltblown est plus rentable car il permet l'obtention de fibres fines en grande quantité sans l'utilisation de solvants. La **Figure A9** décrit le principe du procédé meltblown [4].

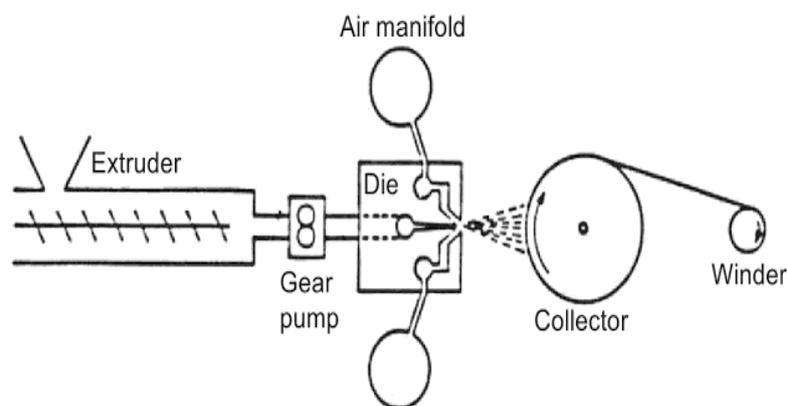


Figure A9 : Schéma du principe du procédé meltblown [4]

Après extrusion du polymère par voie fondue, le passage de la matière à travers le pack de filage est assuré par une pompe volumétrique chauffée. En sortie de filière, un système de soufflage génère un jet d'air et les filaments subissent un étirage à chaud. Les microfibres obtenues sont ensuite refroidies à température ambiante et sont recueillies sur un collecteur [4]. Le diamètre des fibres obtenues est considérablement réduit et peut atteindre $2\ \mu\text{m}$, cependant la distribution

du diamètre peut varier sur la longueur du voile nontissé produit. Plusieurs paramètres gouvernent la formation et l'homogénéité des voiles nontissés.

2.2.2 Paramètres influençant la formation des fibres

Distance Filière-collecteur

Zhao *et al.* [39] ont démontré par la mise en œuvre d'un voile à base de PP et de polyéthylène téréphtalate (PET) que la distance entre la filière et le collecteur (DCD) avait une influence sur le diamètre des fibres. En effet, d'après la **Figure A10**, le diamètre des fibres diminue en augmentant cette distance DCD.

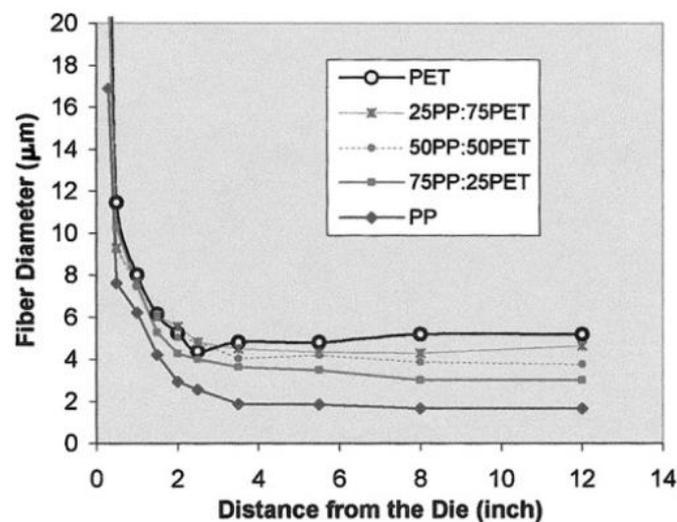


Figure A10 : Influence de la distance entre la filière et le collecteur sur le diamètre final des fibres issues du procédé meltblown [39]

Cependant, à partir d'une certaine distance, le diamètre des fibres n'évolue plus [40].

Propriétés rhéologiques des polymères

Dans le procédé meltblown, les matériaux extrudés doivent présenter une fluidité importante afin de faciliter l'écoulement. Tan *et al.* [41] ont étudié l'influence de la viscosité sur le diamètre équivalent des fibres en faisant varier la viscosité newtonienne des polystyrènes. La diminution de la viscosité ne favorise pas la diminution du diamètre équivalent.

Débit d'air

Un autre facteur important à prendre en compte dans la formation des voiles nontissés est le débit d'air soufflé à la sortie de filière. En effet, le diamètre des fibres est réduit avec l'augmentation du flux d'air comme le démontre la **Figure A11**.

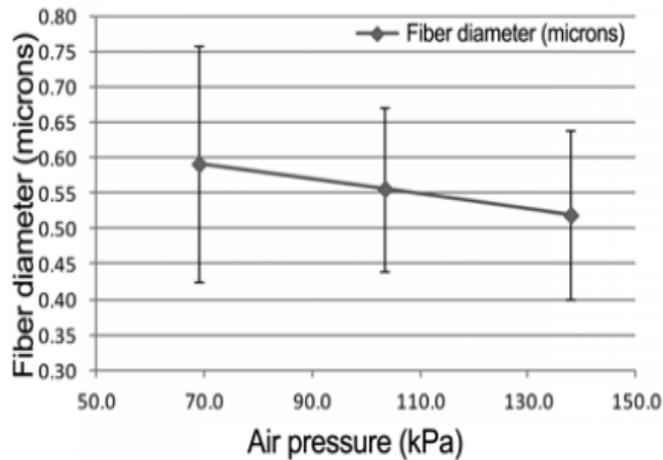


Figure A11 : Influence du débit d'air sur le diamètre des fibres de PP [40]

2.2.3 Application à la filtration de l'air

En faisant varier le débit d'air, le diamètre des fibres est réduit. Uppal *et al.* [40] ont produit des voiles nontissés de PP dont le diamètre atteignait 260 nm. La perméabilité à l'air diminue et l'efficacité de filtration augmente, ce qui améliore les performances de filtration comme le montre la **Figure A12**. Les travaux d'Hassan *et al.* [42,43] ont porté sur l'influence du diamètre des fibres mises en œuvre *via* différentes configurations de filière. Ainsi, la taille des fibres est réduite de 2 μm à 500 nm, ce qui améliore les propriétés de filtration des voiles [42].

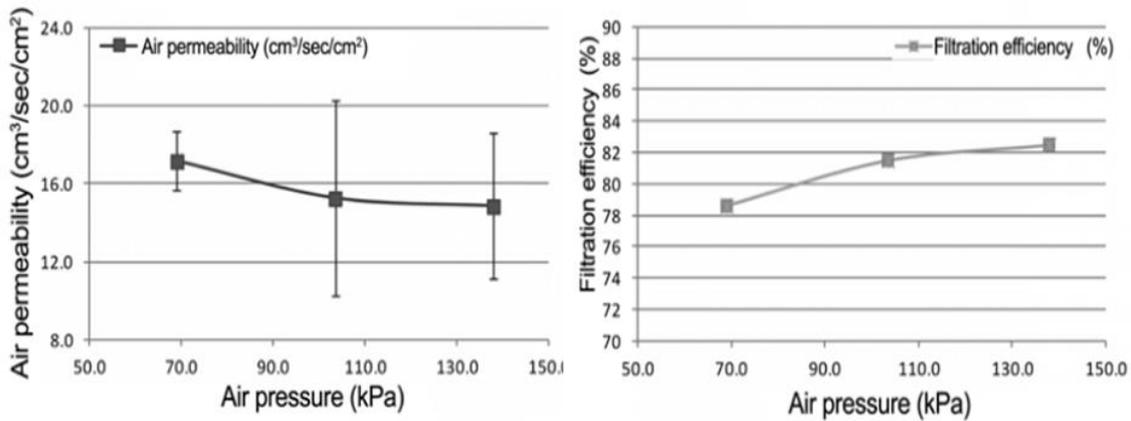


Figure A12 : Influence du paramètre débit d'air sur la perméabilité à l'air et l'efficacité [40]

Le procédé meltblown permet de produire des voiles de fibres submicroniques. Les voiles disponibles sur le marché sont principalement composés de PP. La mise en œuvre nécessite la transformation de polymères présentant une haute fluidité. De plus, comme pour les voiles obtenus par le procédé de filage électrostatique, les médias sont souvent difficiles à manipuler et présentent une résistance faible à l'abrasion.

2.3 Procédé spunbond

Une plus large gamme de polymères peut être transformée par voie fondue et les filaments sont étirés par une dépression d'air froid en sortie de filière puis collectés sur un tapis mobile. Les filaments subissent ensuite une étape de liage afin de consolider le voile non tissé produit. Deux types de technologie existent :

- Reicofil® où l'étirage des filaments se fait sous atmosphère contrôlée dans un système fermé [44]

- Hills où l'étirage des filaments se fait dans un système ouvert où les différentes composantes de la machine sont modulables [45,46].

Le procédé Reicofil® est principalement dédié au polypropylène contrairement à la technologie Hills qui offre plus large gamme de matériaux. Les voiles non tissés produits sont utilisés

principalement dans le domaine du textile technique comme renforts de matériaux composites ou dans le domaine du bâtiment pour l'isolation thermique.

Le procédé spunbond par voie fondue conduit à la formation de voiles nontissés de fibres d'un diamètre généralement supérieur à 10 μm . Ces fibres ne sont pas utilisées dans les filtres fins. Cependant, une alternative à la mise en œuvre de fibres fines est la dissociation des fibres par l'application d'une action mécanique ou par dissolution d'un composant. Le procédé d'hydroliage qui consiste à injecter des jets d'eau à des pressions élevées est généralement utilisé pour la fracturation. Les fibres obtenues par cette méthode sont décrites dans la section suivante.

2.4 Autres procédés de mise en œuvre de fibres fines

2.4.1 Procédé « Flash spinning »

Le principe du procédé repose sur la formation d'un voile nontissé issu d'une solution de polymères. Cette dernière traverse un orifice et le solvant s'évapore rapidement pour former un voile de filaments fins. Après extrusion, les fibres sont disposées de façon aléatoire et non-directionnelle et ensuite consolidées sans liant sous pression par un procédé thermique. Les produits obtenus sont des microfibres avec un diamètre de l'ordre de 2 μm . Des produits sont disponibles sur le marché tels que le Tyvek[®] composé de polyéthylène haute densité commercialisé par Dupont [47].

2.4.2 Procédé de filage centrifuge

Deux procédés de filage centrifuge existent : la technologie dite « ForceSpinning[®] » fabriquée par Fiberio Incorporation Technology et la méthode « MSPN » Melt Spun Nanofiber Process de Dupont[®].

Le principe de filage repose sur la force centrifuge. La **Figure A13** représente le schéma du dispositif de filage qui comporte un élément de filage centrifuge qui tourne autour d'un axe de rotation. La force centrifuge assure la formation du voile de nanofibres d'un diamètre équivalent

de 250 nm [48]. La technologie développée par Dupont permet également de transformer la matière première par voie fondue et les fibres constituant les voiles ont un diamètre de l'ordre de 500 nm.

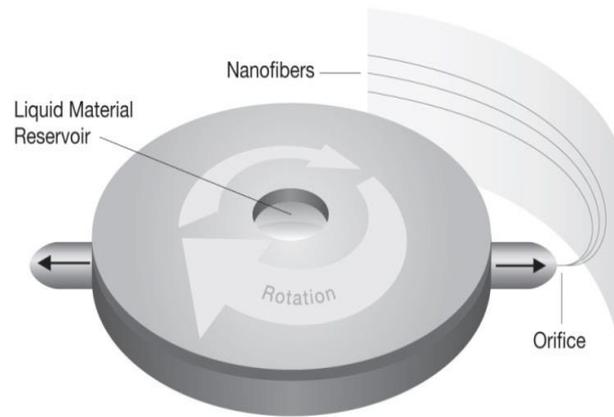


Figure A13 : Schéma du principe du procédé de filage centrifuge Forcespinning® [48]

2.5 Conclusion partielle

Ces procédés permettent de mettre en œuvre des fibres d'une extrême finesse pouvant atteindre l'échelle nanométrique. Cependant, leur rentabilité limite l'utilisation des voiles à des fins commerciales. Le procédé spunbond permet de mettre en œuvre des voiles constitués de fibres d'un diamètre supérieur à 10 μm , ce qui ne favorise pas l'amélioration des propriétés de filtration. Ainsi, le développement des fibres fines par la dissociation des matériaux constituant une fibre bicomposante se révèle être une alternative intéressante car la technique présente l'avantage de mettre en œuvre des produits versatiles à moindre coût.

3 Mise en œuvre des fibres fines par la dissociation des fibres bicomposantes

La dissociation de la configuration bicomposante favorise la diminution en finesse des fibres. Celles-ci sont généralement mises en œuvre par le procédé spunbond mais elles peuvent également être issues du procédé de filage bicomposant. Les fibres sont transformées en voiles nontissés pour leur dissociation ultérieure. Cette méthode est utilisée dans le cadre de cette thèse.

3.1 Principe du filage bicomposant

Le filage bicomposant permet l'obtention de filaments constitués de deux matériaux polymères associés suivant une morphologie de section spécifique selon l'application souhaitée. La **Figure A14** représente le schéma du principe de filage bicomposant.

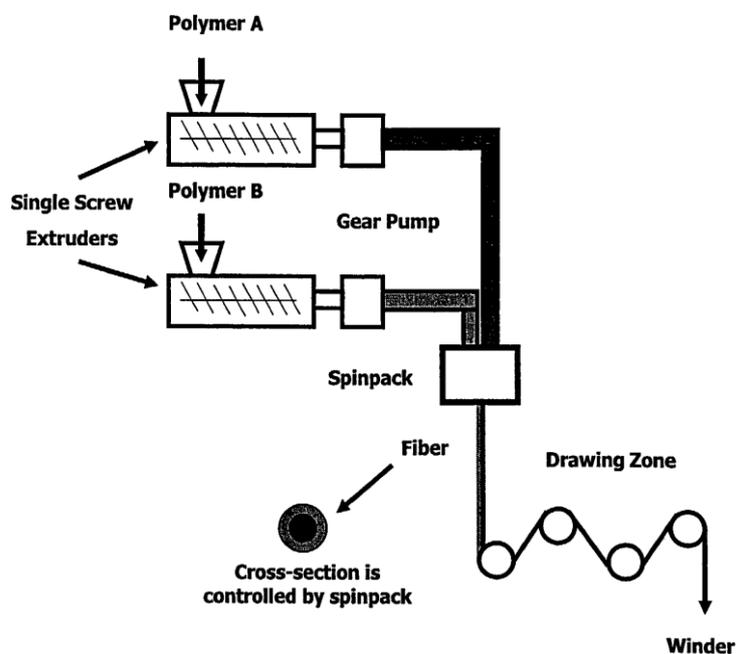


Figure A14 : Schéma de principe du filage bicomposant [49]

Les matériaux polymères sont amenés à l'état fondu séparément à travers deux extrudeuses et les fluides sont poussés à l'aide de pompes présentes à la sortie de chaque extrudeuse. La matière s'écoule à travers un pack de filage constitué de plusieurs composants comme représenté dans la **Figure A15**.

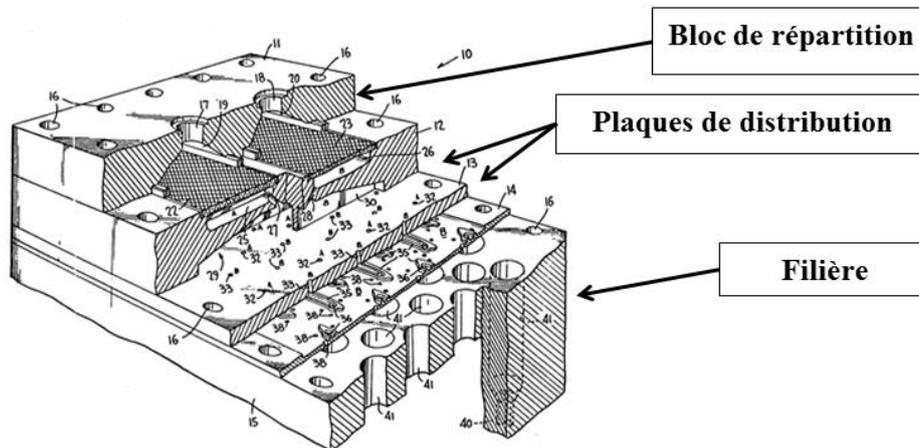


Figure A15 : Schéma représentatif du pack de filage bicomposant (Technologie Hills) [49]

L'écoulement individuel des polymères est permis grâce à cette technologie composée d'un premier bloc de répartition qui recueille les matériaux de chaque extrudeuse. La morphologie de la fibre bicomposante souhaitée est possible grâce aux plaques de distribution constituées de canaux et dont le nombre varie selon la morphologie souhaitée avant de traverser la filière. La technologie brevetée par Hills Incorporation [49] offre la possibilité d'associer les matériaux polymères selon différentes morphologies adaptées aux applications souhaitées. L'industriel Toray a également développé des packs de filage reposant sur le même principe. L'avantage de cette technique de filage est l'association des matériaux selon plusieurs types de morphologies représentées sur la **Figure A16**.

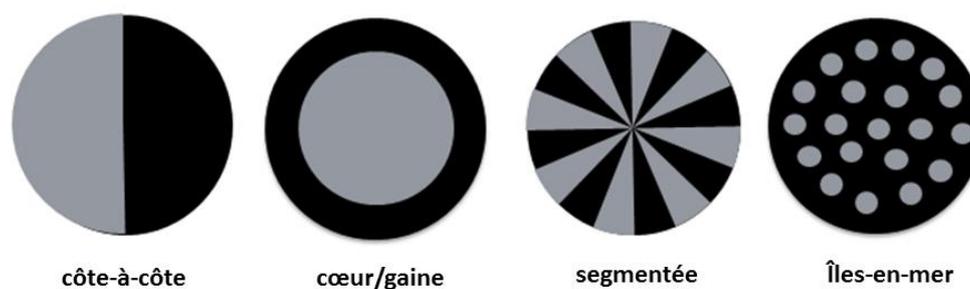


Figure A16 : Morphologies des fibres bicomposantes

La morphologie côte-à-côte est principalement utilisée dans le domaine de l'habillement pour conférer aux fibres une frisure [50,51]. Les matériaux polymères sont souvent associés suivant la morphologie cœur/gaine pour apporter des propriétés mécaniques améliorées. Ainsi, un renforcement mécanique peut être apporté par le polymère en cœur et les propriétés de résistance au feu par le polymère en gaine par exemple [52].

Les morphologies plus complexes segmentées composée de 16 quartiers et îles-en-mer offrent la possibilité d'obtenir après séparation une large surface spécifique en favorisant la diminution du diamètre initial des fibres. En effet, la séparation des composants de la fibre favorise la réduction de son diamètre et donc l'obtention de fibres plus fines [3]. L'étape de dissociation consiste en une dissociation de la fibre par dissolution d'un composant ou par action mécanique (procédé d'hydroliage). Ainsi, les fibres sont généralement destinées à des applications de filtration [4].

3.2 Application des fibres bicomposantes à la filtration de l'air

3.2.1 Fibres bicomposantes dissociées par dissolution d'un matériau

Afin de diminuer le diamètre des fibres bicomposantes, la dissolution de la matrice composant la morphologie îles-en-mer facilite la libération des fibrilles. Ainsi, le matériau placé en mer doit être soluble dans un solvant approprié. Cependant, cette technique de séparation a

été principalement utilisée sur des voiles nontissés à morphologie côte-à-côte obtenus par le procédé meltblown [53].

Le premier brevet portant sur la dissolution d'un polymère de la fibre bicomposante date de 1994 [54]. Ainsi, l'obtention de fibres fines constituées de PP avec un diamètre équivalent de 500 nm est possible en dissolvant l'alcool polyvinylique (PVA) dans de l'eau chaude. Zhang *et al.* ont étudié la faisabilité des fibres fines par dissolution d'un polyester l'AQ 35 soluble dans l'eau, le diamètre final des fibres constituant les voiles nontissés évolue de 5 à 2,5 μm .

Bien que cette technique de dissociation des matériaux permette de réduire le diamètre initial des fibres, elle reste toutefois limitée dans le commerce. En effet, l'étape supplémentaire de dissolution réduit sa rentabilité et l'impact environnemental causé par l'utilisation des solvants limite l'utilisation de cette technique.

3.2.2 Fibres bicomposantes dissociées par action mécanique

La production de fibres fines d'un diamètre inférieur à 2 μm est possible grâce à la mise en œuvre des fibres bicomposantes à morphologie segmentée suivie de leur fracturation. La configuration segmentée favorise la séparation mécanique des 16 quartiers composant la morphologie. Elle peut également être mise en œuvre *via* le procédé spunbond. Ainsi des voiles à base de ces fibres sont disponibles sur le marché, le plus connu est le produit Evolon® [55]. Ce dernier est composé des polymères PET à 65% et de PA6.6 (polyamide 6.6) à 35 % en proportions massiques. D'autres combinaisons de polymères ont été étudiées telles que l'association de polyoléfines PP/PMP (polyméthylpentène) [56], ou encore PET/PP et PP/PA6. Après fracturation, le diamètre de fibres composées de PLA/PET peut être inférieur à 1 μm [57]. La diminution du diamètre des fibres est gouvernée par le nombre de segments composant la morphologie. Ainsi, l'augmentation du nombre de quartiers à 32 ou encore 64 permettrait de réduire encore le diamètre des fibres [58]. Cependant la mise en œuvre de la morphologie serait beaucoup plus complexe à contrôler. En effet, la distribution homogène des polymères doit être maîtrisée afin d'éviter la déformation de la morphologie [59].

Il existe d'autres morphologies de fibres qui permettent l'obtention de fibres fines comme le montre la **Figure A17**.

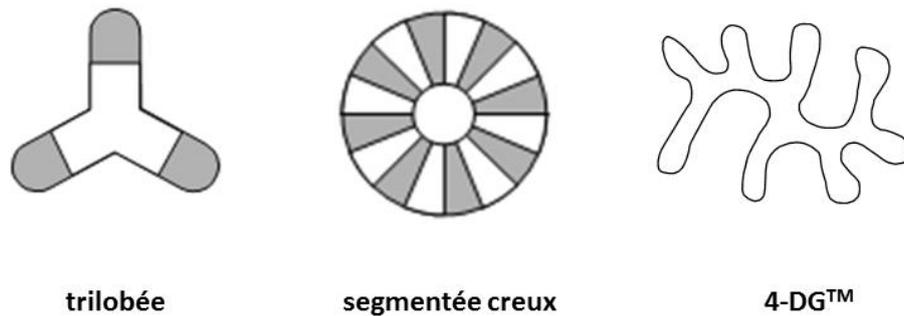


Figure A17 : Autres types de morphologies bicomposantes [60][58]

La morphologie segmentée creux correspond à une variante de la morphologie segmentée, néanmoins elle facilite plus la séparation des composants [61,62]. La configuration trilobée favorise également l'obtention de fibres fines comme démontré dans l'étude de Pourdeyhemi *et al.* [63]. La fracturation par le procédé d'hydroliage des voiles tissées constituées de 75 % de PE et 25% de PA6 en volume a permis de produire des fibres de diamètre compris entre 1 et 1,2 μm . Une autre configuration non circulaire, la 4-DG™, mise en œuvre par le passage de la matière à travers une filière spécifique crénelée. Elle a été développée par l'industriel Fiber Innovation Technology et peut être utilisée dans le domaine de la filtration [60].

Les morphologies trilobée et segmentée creux favorisent la dissociation des composants par l'application d'une action mécanique par le procédé d'hydroliage, cependant les différentes formes sont complexes à mettre en œuvre. En effet, l'association des polymères doit se faire de façon homogène et uniforme sur toute la morphologie afin d'éviter l'enrobage d'un polymère sur le second. Afin de pallier aux difficultés de mise en œuvre de ces structures, Federova *et al.* [64,65] ont étudié la fracturation des fibres îles-en-mer issus de voiles obtenus par le procédé spunbond. La configuration îles-en-mer a l'avantage d'éviter tout phénomène d'enrobage car le polymère constituant la mer enrobe déjà le matériau formant les îles. Ainsi, les auteurs ont étudié la fracturation de la morphologie îles-en-mer constituée de 36 îles dans un premier temps puis 108 îles. L'étude a été initialement menée sur des filaments obtenus par le filage bicomposant afin de contrôler l'homogénéité de la morphologie. La **Figure A18** représente les

clichés microscopiques des coupes transversales des fibres. La morphologie à 36 îles-en-mer présente une répartition homogène des îles et leur taille est uniforme dans la morphologie. Les 108 îles sont réparties de manière inégale avec un nombre plus important d'îles de petite taille à la périphérie de la morphologie. Les îles situées au centre de la morphologie ont une taille plus importante. La libération des îles en surface par fracturation de la fibre bicomposante permet d'obtenir des fibres fines.

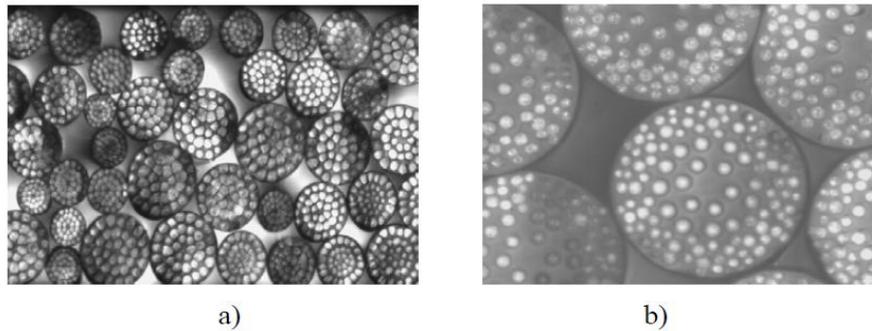


Figure A18 : Coupes transversales des filaments bicomposants PA₆_{îles}/PLA_{mer} [65] : (a) 36 îles-en-mer (obtenues au microscope optique - Grossissement x10) et (b) 108 îles-en-mer (Grossissement x40)

La réduction du diamètre des fibres constituées de PA6 et de PLA est possible par l'application d'une action mécanique sur les voiles nontissés comme représenté dans la

Figure A19.

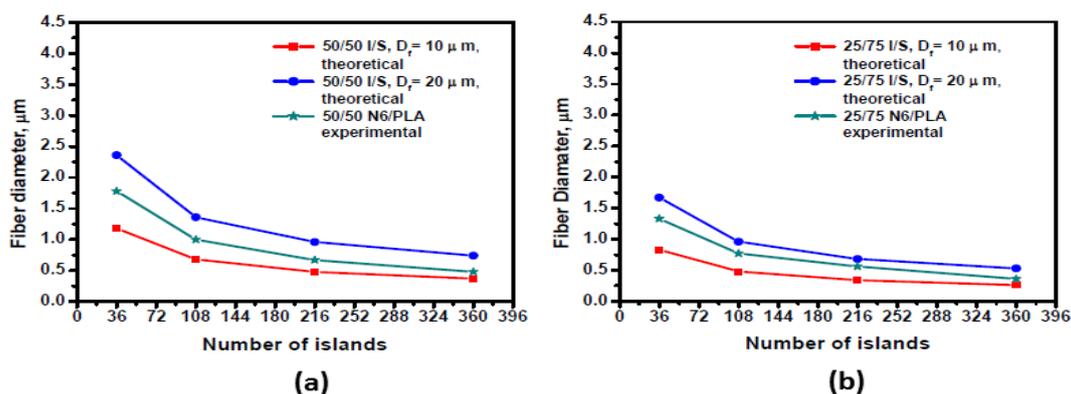


Figure A19 : Influence du nombre d'îles et de la fraction massique des polymères dans la morphologie îles-en-mer [65] (a) 50/50 % (îles/mer) et (b) 25/75 % (îles/mer)

Pour un diamètre initial des fibres fixé à 20 μm , l'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie favorise la réduction du diamètre jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 0,5 μm pour 1000 îles dans la morphologie. La variation de la fraction massique des polymères est un facteur influençant la diminution du diamètre et une faible proportion d'îles facilite l'obtention de fibres plus fines. De plus, théoriquement plus le diamètre initial imposé aux fibres est faible et plus la diminution en finesse des fibres est facilitée. En se basant sur ces résultats, Yeom *et al.* [66] ont montré que l'efficacité de filtration est améliorée avec l'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie composée de PA6 et de PE.

La dissociation des fibres par l'application d'une action mécanique se révèle être une alternative prometteuse afin de produire des fibres fines. Les morphologies présentées permettent de réduire le diamètre initial des fibres, cependant les différentes formes sont complexes à mettre en œuvre [59]. En effet, elles nécessitent le contrôle des propriétés intrinsèques des polymères, son influence est décrite dans la section suivante.

3.3 Propriétés intrinsèques des polymères influençant la dissociation mécanique des fibres

La dissociation des composants dépend des propriétés intrinsèques des polymères. Les matériaux doivent être choisis judicieusement afin de faciliter la séparation ultérieure, c'est pourquoi la mise en œuvre des polymères de nature chimique différente est privilégiée. Toutefois, cette association nécessite le contrôle des propriétés intrinsèques des matériaux.

3.3.1 Influence de la viscosité des polymères

La morphologie segmentée associe les polymères côte-à-côte et chaque matériau est en contact avec l'atmosphère extérieure en sortie de filière. Ainsi, lors du passage à travers les extrudeuses, les matériaux s'écoulent individuellement selon des profils de températures adaptés à leurs propriétés d'écoulement et choisis selon la fluidité souhaitée. L'association des

polymères doit idéalement se faire de façon homogène afin de respecter une répartition uniforme des proportions massiques dans la morphologie. La fracturation ultérieure de la fibre est affectée par la distribution des polymères dans la morphologie. Zhao *et al.* [59] ont constaté que la séparation par action mécanique des fibres à morphologie segmentée est difficile à réaliser. L'observation des coupes transversales des fibres composées de PET et de PA6 en sortie de filière a permis de montrer la non uniformité de la distribution des polymères dans la morphologie. La **Figure A20** montre les clichés microscopiques des fibres à morphologie segmentée. La déformation des quartiers composant la structure segmentée est attribuée à la distribution irrégulière des polymères PET et PA6. D'après les auteurs, la différence de viscosité entre les matériaux conduit à l'enrobage du polymère de fluidité faible par le plus fluide. Ce phénomène entraîne l'altération de la morphologie segmentée avec la disparition de certains quartiers.

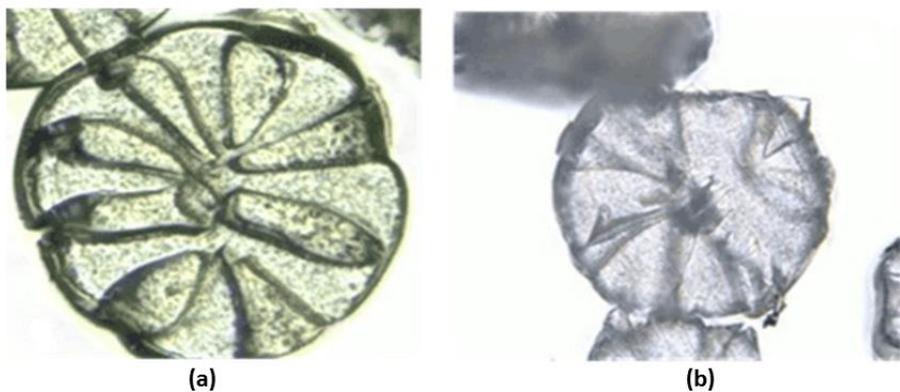


Figure A20 : Coupes transversales des fibres PET/PA6 à morphologie segmentée (obtenues au microscope optique - Grossissement X1000) [59]:
 (a) Distribution irrégulière des polymères et (b) Déformation complète de la morphologie

La déformation de la morphologie n'a pas facilité la fracturation des fibres constituant les voiles nontissés issus du procédé spunbond. En effet, la distribution régulière des polymères dans la morphologie permet l'obtention de fibres fines contrairement à la mise en œuvre des voiles constitués de fibres à morphologie déformée comme représenté sur la **Figure A21**.

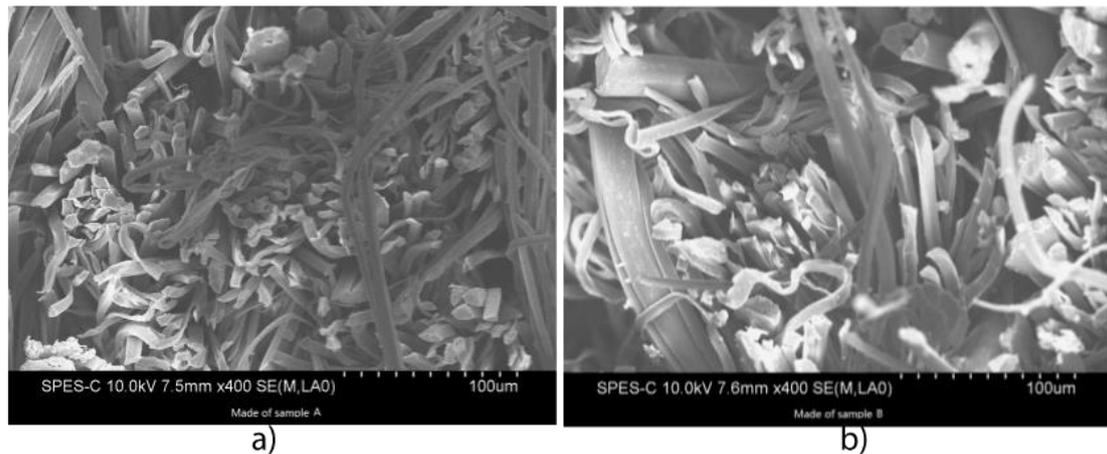


Figure A21 : Clichés microscopiques (MEB) des voiles de fibres à morphologie segmentée après fracturation [59]:
 (a) Morphologie segmentée non déformée et (b) Morphologie segmentée déformée

3.3.2 Influence de la température de cristallisation des polymères

En sortie de filière à température ambiante, le passage de l'état fondu à l'état solide des matériaux dépend des transitions thermiques des polymères. L'association des polymères dans la morphologie bicomposante est affectée par la différence de température de cristallisation entre les matériaux. Les configurations cœur/gaine et îles-en-mer sont d'autant plus perturbées car un polymère entoure un autre dont les conditions de cristallisation sont différentes. Kikutani *et al.* [67] ont démontré que le diamètre de la fibre bicomposante composée de 50 % de PET et de 50 % de PP en masse varie selon que le PP est extrudé à l'extérieur ou l'intérieur de la morphologie cœur/gaine. Comme le PET a une température de cristallisation plus élevée que celle du PP, il se solidifie plus rapidement en sortie de filière. Les contraintes internes du PET augmentent contrairement à celles du PP qui diminuent dans la configuration où le PP est en cœur. Plusieurs études sur des associations de polymères qui diffèrent par leurs transitions thermiques confirment ce résultat [52,68]. Ainsi, dans la configuration où un polymère entoure un autre (morphologie cœur/gaine et îles-en-mer); la différence de température de cristallisation des composants mène à la solidification d'un matériau alors que le second n'a pas encore cristallisé. Ce phénomène conduit à la relaxation de la contrainte du matériau en cœur. Cette différence de comportement entre les matériaux ne favorise pas la cohésion de la

structure cœur/gaine lorsque le polymère qui cristallise le premier est placé à l'extérieur de la morphologie [68].

4 Conclusion

Depuis quelques années, les voiles nontissés sont très utilisés pour filtrer des particules de taille inférieure à 1 μm . Les performances de filtration sont caractérisées par une haute efficacité et une faible perte de charge.

En se basant sur l'expression de l'efficacité, les propriétés structurelles telles que l'épaisseur, la compacité et le diamètre des fibres des médias nontissés ont une influence importante sur l'amélioration des propriétés de filtration. Cependant, d'après la littérature, le facteur le plus pertinent est le diamètre des fibres, dont la diminution augmente l'efficacité de filtration.

Différents procédés de mise en œuvre de voiles nontissés composés de fibres fines existent. Cependant le manque de rentabilité, l'utilisation de solvants et la faible tenue mécanique des voiles issus des techniques électrostatique ou meltblown par voie fondue limitent leur utilisation.

Afin de pallier à ces problèmes, la dissociation des matériaux d'une fibre bicomposante à morphologie segmentée ou îles-en-mer est privilégiée. Cependant, la complexité des configurations rendent l'association des polymères difficile à réaliser et la dissociation ultérieure est alors affectée.

Peu d'études ont porté sur les paramètres pertinents qui favorisent la dissociation des fibres bicomposantes. Ainsi, l'association de polymères doit être choisie judicieusement en identifiant les propriétés intrinsèques des matériaux favorisant la séparation ultérieure.

Références bibliographiques

- [1] G.C. Kenneth S Sutherland, *Filters and Filtration Handbook*, 2008.
- [2] EDANA, (s. d.). <http://www.edana.org/discover-nonwovens/what-are-nonwovens-> (consulté le 22 septembre 2016).
- [3] S. V. Purane, N.R. Panigrahi, *Microfibres, microfilaments & their applications*, *Autex Res. J.* 7 (2007) 148-158.
- [4] I. Hutten, *Handbook of Nonwoven Filter Media*, Second Edi, Elsevier Science & Technology Books, 2016.
- [5] C.N. Davies, *Filtration of aerosols*, *J. Aerosol Sci.* 14 (1983) 147-161. doi:10.1016/0021-8502(83)90039-3.
- [6] S.H. Huang, C.W. Chen, Y.M. Kuo, C.Y. Lai, R. McKay, C.C. Chen, *Factors affecting filter penetration and quality factor of particulate respirators*, *Aerosol Air Qual. Res.* 13 (2013) 162-171. doi:10.4209/aaqr.2012.07.0179.
- [7] Norme EN 779, (2012). http://www.camfil.fr/technique-de-filtration/specifications-industrielles/en779_2012/ (consulté le 22 septembre 2016).
- [8] Norme EN 1822, (1998). <http://www.camfil.fr/Technique-de-filtration/Specifications-industrielles/EN-1822/> (consulté le 22 septembre 2016).
- [9] R.S. Barhate, S. Ramakrishna, *Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials*, *J. Memb. Sci.* 296 (2007) 1-8. doi:10.1016/j.memsci.2007.03.038.
- [10] K.W. Lee, B.Y.H. Liu, *Theoretical Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters*, *Aerosol Sci. Technol.* 1 (1982) 147-161. doi:10.1080/02786828208958584.
- [11] J. Payen, *Etude et développement de structures fibreuses nontissées dédiées à la filtration de particules fines dans l'air*, 2009.
- [12] D. Thomas, P. Penicot, P. Contal, D. Leclerc, J. Vendel, *Clogging of fibrous filters by liquid aerosol particles: Experimental and phenomenological modelling study*, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 3549-3561. doi:10.1016/j.ces.2004.12.026.
- [13] D. Leclerc, T. Frising, D. Thomas, P. Contal, D. Be, *Influence of filter fibre size distribution on filter efficiency calculations*, *Trans IchemE.* 81 (2003) 1179-1184.

doi:10.1205/026387603770866353.

- [14] J. Payen, P. Vroman, M. Lewandowski, a. Perwuelz, S. Calle-Chazelet, D. Thomas, Influence of fiber diameter, fiber combinations and solid volume fraction on air filtration properties in nonwovens, *Text. Res. J.* 82 (2012) 1948-1959. doi:10.1177/0040517512449066.
- [15] a. K. Pradhan, D. Das, R. Chattopadhyay, S.N. Singh, An approach of optimal designing of nonwoven air filter media: Effect of fibre fineness, *J. Ind. Text.* (2014). doi:10.1177/1528083714559566.
- [16] A.F. Montefusco, The use of Nonwovens in air filtration, *Filtr. Sep.* 42 (2005) 30-31. doi:10.1016/S0015-1882(05)00446-5.
- [17] J.F. Cooley, Apparatus for electrically dispersing fluids. US Patent 692,631, US Pat. 692,631. (1900) 1-6. <http://www.google.com/patents/US692631>.
- [18] A. Formhals, Process and apparatus for preparing artificial threads, 1934. doi:D01D5/00.
- [19] A.F.O.R. Spinning, Formhals US-patent 2160962, 1939.
- [20] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2223-2253. doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [21] D.H. Reneker, A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2387-2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002.
- [22] X.W. Wanli Han, Deogratias Nurwaha, Chulin Li, Free Surface Electrospun Fibers: The combined effect of Processing Parameters, *Polym. Eng. Sci.* (2013) 1-9. doi:DOI 10.1002/pen.23554.
- [23] H. Fong, H. Fong, I. Chun, I. Chun, D. Reneker, D. Reneker, Beaded nano bers formed during electrospinning, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 4585-4592.
- [24] D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4531-4547. doi:10.1063/1.373532.
- [25] R.S. Barhate, C.K. Loong, S. Ramakrishna, Preparation and characterization of nanofibrous filtering media, *J. Memb. Sci.* 283 (2006) 209-218. doi:10.1016/j.memsci.2006.06.030.
- [26] J. Li, X. Shi, F. Gao, L. Liu, R. Chen, C. Chen, Z. Zhang, Filtration of fine particles in

- atmospheric aerosol with electrospinning nanofibers and its size distribution, *Sci. China Technol. Sci.* 57 (2014) 239-243. doi:10.1007/s11431-013-5453-5.
- [27] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng, Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 423-432. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.10.027.
- [28] Y.C. Ahn, S.K. Park, G.T. Kim, Y.J. Hwang, C.G. Lee, H.S. Shin, J.K. Lee, Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 1030-1035. doi:10.1016/j.cap.2005.07.013.
- [29] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol, Ultrathin electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter RID C-4353-2008, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 2327-2338. doi:10.1002/macp.200400225.
- [30] L. Larrondo, R.S.J. Manley, Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. III. Electrostatic Deformation of a Pendant Drop of Polymer Melt, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 933-940. doi:10.1002/pol.1981.180190603.
- [31] W. Yang, H. Li, W. Wu, Y. Ding, Recent advances in melt electrospinning, *Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)/Journal Beijing Univ. Chem. Technol. (Natural Sci. Ed.)* 41 (2014) 1-13. doi:10.1039/c6ra09558e.
- [32] T.D. Brown, P.D. Dalton, D.W. Hutmacher, Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process, *Prog. Polym. Sci.* 56 (2015) 116-166. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.01.001.
- [33] P.D. Dalton, D. Grafahrend, K. Klinkhammer, D. Klee, M. Möller, Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations, *Polymer (Guildf.)* 48 (2007) 6823-6833. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.037.
- [34] S.F. Dehghan, F. Golbabaie, B. Maddah, M. Latifi, H. Pezeshk, M. Hasanzadeh, F. Akbar-Khanzadeh, Optimization of electrospinning parameters for polyacrylonitrile-MgO nanofibers applied in air filtration., *J. Air Waste Manag. Assoc.* 66 (2016) 912-21. doi:10.1080/10962247.2016.1162228.
- [35] J. Matulevicius, L. Kliucininkas, D. Martuzevicius, E. Krugly, M. Tichonovas, J. Baltrusaitis, Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications, *J. Nanomater.* 2014 (2014). doi:10.1155/2014/859656.

- [36] X.H. Qin, S.Y. Wang, Filtration properties of electrospinning nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1285-1290. doi:10.1002/app.24361.
- [37] S. Chattopadhyay, T.A. Hatton, G.C. Rutledge, Aerosol filtration using electrospun cellulose acetate fibers, *J. Mater. Sci.* 51 (2015) 204-217. doi:10.1007/s10853-015-9286-4.
- [38] Nanospider process, (s. d.). <http://www.elmarco.com/electrospinning/electrospinning-technology/> (consulté le 6 septembre 2016).
- [39] R. Zhao, L.C. Wadsworth, Attenuating PP/PET Bicomponent Melt Blown Microfibers, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 463-469.
- [40] R. Uppal, G. Bhat, C. Eash, K. Akato, Meltblown nanofiber media for enhanced quality factor, *Fibers Polym.* 14 (2013) 660-668. doi:10.1007/s12221-013-0660-z.
- [41] D.H. Tan, C. Zhou, C.J. Ellison, S. Kumar, C.W. Macosko, F.S. Bates, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Meltblown fibers : Influence of viscosity and elasticity on diameter distribution, 165 (2010) 892-900. doi:10.1016/j.jnnfm.2010.04.012.
- [42] M.A. Hassan, B.Y. Yeom, A. Wilkie, B. Pourdeyhimi, S.A. Khan, Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties, *J. Memb. Sci.* 427 (2013) 336-344. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.050.
- [43] M.A. Hassan, S.A. Khan, B. Pourdeyhimi, Fabrication of micro-meltblown filtration media using parallel plate die design, 42998 (2016) 1-8. doi:10.1002/app.42998.
- [44] Reicofil spunbond, (s. d.). http://www.reicofil.com/en/pages/spunbond_lines (consulté le 20 septembre 2016).
- [45] Hills spunbond, (s. d.). <http://www.hillsinc.net/equipment/> (consulté le 20 septembre 2016).
- [46] W. Hills, Spunbond web formation, US6338814 B1, 2002.
- [47] Tyvek de Dupont, (s. d.). <http://www.dupontdenemours.fr/produits-et-services/fabrics-fibers-non-wovens/protective-fabrics/brands/tyvek.html> (consulté le 23 septembre 2016).
- [48] B. Raghavan, D. Ph, H. Soto, K. Lozano, D. Ph, Fabrication of Melt Spun Polypropylene Nanofibers by Forcespinning, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 8 (2013) 9.
- [49] W.H. Hills, W. Melbourne, Method of making plural component fibers - US patent 5,162,074, 1992.

- [50] C. Prahsarn, W. Klinsukhon, N. Roungpaisan, N. Srisawat, Self-crimped bicomponent fibers containing polypropylene/ethylene octene copolymer, *Mater. Lett.* 91 (2013) 232-234. doi:10.1016/j.matlet.2012.09.106.
- [51] T.H. Oh, Effects of spinning and drawing conditions on the crimp contraction of side-by-side poly(trimethylene terephthalate) bicomponent fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1322-1327. doi:10.1002/app.23988.
- [52] S. Houis, New Functional Bicomponent Fibers with Core/Sheath- Configuration Using Poly(phenylene sulfide) and Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 1757-1767. doi:DOI 10.1002/app.26846.
- [53] C. Sun, D. Zhang, Y. Liu, R. Xiao, Preliminary study on fiber splitting of bicomponent meltblown fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2090-2094. doi:10.1002/app.20683.
- [54] H. Nishio, Microfibers-generating fibers and a woven or non-woven fabric microfibers - US patent 5,290,626, 1994.
- [55] Evolon, (s. d.). <http://www.evolon.com/microfilament-fabric,10434,en/> (consulté le 10 septembre 2016).
- [56] J.S. Dugan, United State Patent: 6461729 B1-Splittable multicomponent polyolefin fibers. Issued 08 Oct 2002, 2002. <http://www.google.com/patents/US6461729>.
- [57] C.S. Lengsfeld, R.A. Shoureshi, (19) United States (12), 2008. doi:US 2010/0311130 A1.
- [58] Hills morphologies, (s. d.). <http://www.hillsinc.net/fibers/> (consulté le 7 septembre 2016).
- [59] Y. Zhao, Y. Liu, The Preparation of Spunbonded PA6/PET Segment Bicomponent Fiber, *J. Text. Sci. Eng.* 2 (2012) 2-5. doi:10.4172/2165-8064.1000106.
- [60] 4DG Fiber, (s. d.). <http://www.fitfibers.com/> (consulté le 9 septembre 2016).
- [61] H. Zhang, X.M. Qian, Q. Zhen, Z.H. Yang, Research on structure characteristics and filtration performances of PET-PA6 hollow segmented-pie bicomponent spunbond nonwovens fibrillated by hydro entangle method, *J. Ind. Text.* 45 (2015) 48-65. doi:10.1177/1528083714521073.
- [62] C. Prahsarn, W. Klinsukhon, S. Padee, N. Suwannamek, N. Roungpaisan, N. Srisawat, Hollow segmented-pie PLA/PBS and PLA/PP bicomponent fibers: an investigation on fiber properties and splittability, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 10910-10916.

doi:10.1007/s10853-016-0302-0.

- [63] I.B. Pourdeyhimi, N.C. Us, S. Sharp, R. Nc, C. Sandridge, (12) United States Patent (10) Patent NO .: (45) Date of Patent : i, 2011.
- [64] N. Fedorova, Investigation of the utility of islands-in-the-sea bicomponent fiber technology in the spunbond process, 2006.
- [65] B. Pourdeyhimi, N. V. Fedorova, S.R. Sharp, Micro and nanofiber nonwoven spunbonded fabric, US 8,349,232,B2, 2013. doi:10.1016/j.(73).
- [66] B.Y. Yeom, B. Pourdeyhimi, Aerosol filtration properties of PA6/PE islands-in-the-sea bicomponent spunbond web fibrillated by high-pressure water jets, J. Mater. Sci. 46 (2011) 5761-5767. doi:10.1007/s10853-011-5531-7.
- [67] T. Kikutani, J. Radhakrishnan, S. Ariwara, High-speed Melt Spinning of Bicomponent Fibers : Mechanism of Fiber Structure Development in Poly (ethylene terephthalate)/ Polypropylene System, J. Appl. Polym. Sci. (1996) 1913-1924. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19961212)62:11<1913::AID-APP16>3.0.CO;2-Z.
- [68] S.A. Arvidson, K.C. Wong, R.E. Gorga, S.A. Khan, Structure, molecular orientation, and resultant mechanical properties in core/ sheath poly(lactic acid)/polypropylene composites, Polymer (Guildf). 53 (2012) 791-800. doi:10.1016/j.polymer.2011.12.042.

Chapitre B

CHAPITRE B. Étude expérimentale sur la forme de l'interface de la morphologie d'une fibre bicomposante

1	État de l'art sur les instabilités interfaciales.....	67
1.1	Défauts d'interface dans le procédé de coextrusion à filière rectangulaire.....	68
1.2	Défauts d'interface dans le procédé de coextrusion à filière circulaire.....	74
1.3	Conclusion partielle.....	81
2	Méthodes expérimentales	83
2.1	<i>Matériaux utilisés</i>	83
2.1.1	Le polypropylène.....	83
2.1.2	Le polyamide-6	84
2.2	<i>Mise en œuvre des filaments bicomposants</i>	85
2.2.1	Présentation de la ligne de filage multicomposante en voie fondue	85
2.2.2	Conditions de filage des fibres bicomposantes	88
2.3	<i>Techniques de caractérisation.....</i>	90
2.3.1	Propriétés rhéologiques des matériaux polymères	90
2.3.2	Caractérisation morphologique	93
3	Résultats et discussions	95
3.1	<i>Propriétés rhéologiques des matériaux polymères</i>	95
3.1.1	Analyse de la viscosité en fonction de la température	95
3.1.2	Combinaison des analyses de rhéologie rotationnelle et capillaire.....	98
3.2	<i>Propriétés morphologiques des fibres bicomposantes</i>	101
3.2.1	Observations microscopiques des morphologies « côte-à-côte ».....	101
3.2.2	Observations microscopiques des morphologies « segmentées ».....	103
4	Corrélation entre l'observation microscopique des morphologies des fibres bicomposantes et les propriétés rhéologiques des matériaux polymères	105
5	Conclusion.....	109
	Références bibliographiques	111

CHAPITRE B. Étude expérimentale sur la forme de l'interface de la morphologie d'une fibre bicomposante

Préambule

Lors de l'étude bibliographique décrite en **Chapitre A**, nous avons montré l'importance des paramètres physico-chimiques des matériaux polymères influant sur l'obtention des morphologies bicomposantes. La configuration à l'interface se révèle être affectée par la différence de propriétés rhéologiques des polymères. Une répartition équilibrée des matériaux sans encapsulation d'un polymère par un autre permettrait d'obtenir une morphologie d'interface stable. En effet, elle est susceptible d'éviter toute déformation et donc faciliterait la séparation ultérieure des composants de la fibre. La déformation de la morphologie se manifeste autour de la zone interfaciale et peut altérer les propriétés macroscopiques finales du matériau multicouche. Les études concernant les défauts d'interface dans le procédé de filage multicomposant sont peu nombreuses. Ce chapitre a donc pour objectif de présenter dans une première partie l'état de l'art sur les défauts d'interface observés en général dans les divers procédés de coextrusion (film, filament). La seconde partie traitera des résultats expérimentaux obtenus afin de sélectionner les matériaux polymères selon leurs propriétés rhéologiques qui permettront de faciliter la fracturation de la fibre. Après une description des matériaux utilisés, la méthode expérimentale sur les propriétés rhéologiques des polymères analysées par rhéométrie rotationnelle et capillaire sera présentée afin de faire une corrélation entre les morphologies de fibres obtenues et les conditions du procédé de filage multicomposant. L'effet du nombre d'interfaces sur la stabilité de la morphologie sera investiguée par microscopie sur deux types de configurations (**Figure B1**) : morphologies côte-à-côte (une interface) et segmentée (16 interfaces).

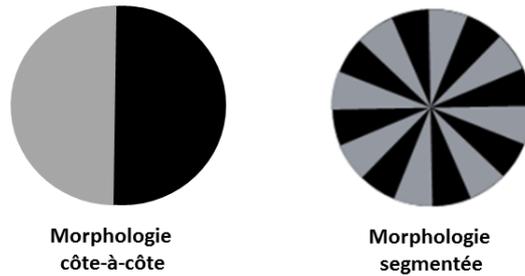


Figure B1 : Morphologies utilisées pour l'étude de la stabilité de l'interface

1 État de l'art sur les instabilités interfaciales

L'intérêt des procédés de coextrusion est de conférer à un produit l'association de plusieurs propriétés des polymères [1]. Les produits obtenus sont dits multicouches et sont très présents dans l'industrie de production de films mais aussi dans des applications textiles telles que la fabrication de médias nontissés destinés à la filtration. Cependant, lors de la production des défauts peuvent apparaître sur les matériaux coextrudés et modifient alors ses propriétés. Ces défauts se manifestent principalement à l'interface des systèmes multicouches et sont appelés instabilités interfaciales [2]. On distingue deux types d'instabilités : une déformation de l'interface due à une irrégularité de la distribution des épaisseurs de couches ; et une mauvaise répartition des matériaux due à un phénomène d'encapsulation d'un polymère par un autre [1,2]. Ces instabilités interfaciales altèrent les propriétés finales des produits tels que leur aspect esthétique leurs propriétés mécaniques ou la séparation ultérieure des composants. Les industriels ne disposent pas d'outils pour prédire l'apparition de ces défauts. C'est pourquoi l'origine des instabilités interfaciales dans le procédé de coextrusion de films, a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques [3,4]. Les investigations sur les défauts d'interface pouvant se développer dans le procédé de filage multicomposant sont très limitées, voire inexistantes. Nous avons alors élargi l'étude bibliographique sur ces défauts aux procédés de coextrusion de film et elle fera l'objet de la première partie de cette section. Les recherches sur le procédé de filage bicomposant sont très

anciennes mais constituent une base solide pour notre étude et feront l'objet de la deuxième partie.

1.1 Défauts d'interface dans le procédé de coextrusion à filière rectangulaire

Dans les procédés de coextrusion de films, en général des assemblages de plus de deux couches qui apportent chacune une fonction spécifique sont réalisés. Un des procédés couramment utilisé en industrie est composé d'un bloc de répartition où les polymères sont rassemblés dans une boîte de coextrusion avant d'être répartis dans la même filière. Le principe de coextrusion reste le même que celui du procédé de filage multicomposant comme représenté dans la **Figure B2**.

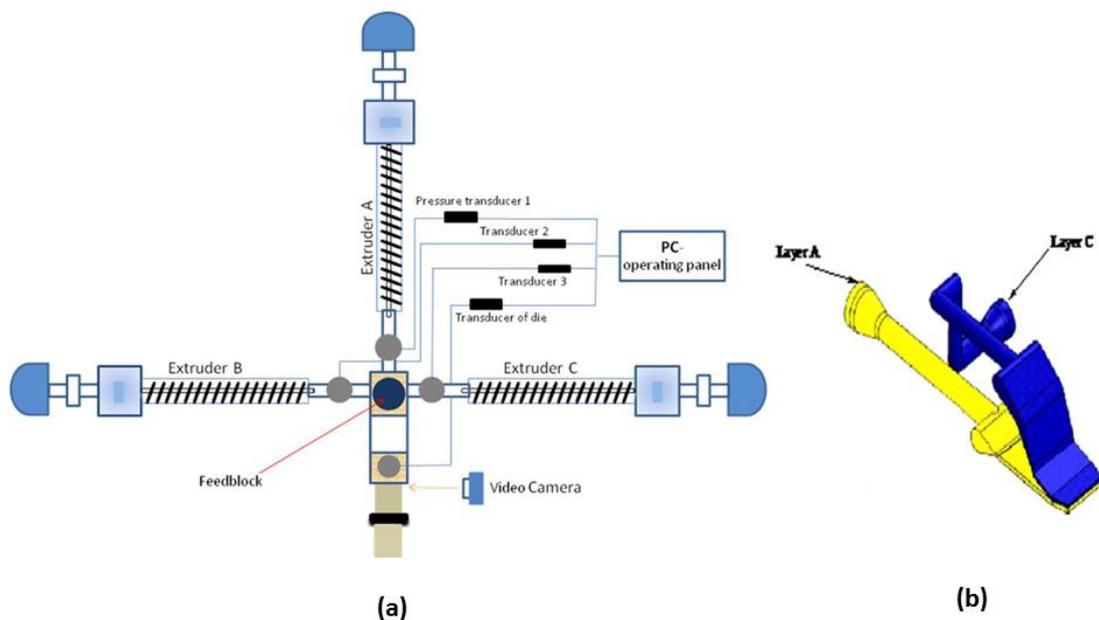


Figure B2 : Schéma du procédé de coextrusion de film (a) et de la filière utilisée (b) [5,6]

Schrenk *et al.* observent une instabilité interfaciale due à la distribution irrégulière des épaisseurs dans le système bicouche dans le sens de l'écoulement. La déformation de l'interface peut alors altérer les propriétés esthétiques du produit multicouche comme représentée dans la **Figure B3**

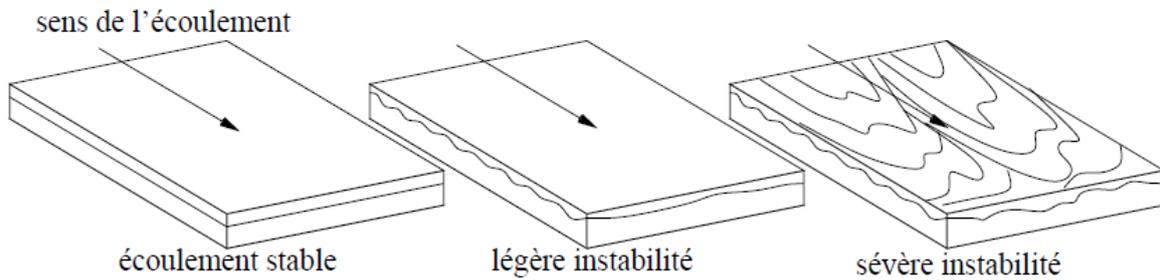


Figure B3: Degrés d'instabilité interfaciale dans un produit multicouche [7]

Le développement d'instabilité interfaciale est dû à la variation du champ de contraintes à l'interface entre les deux matériaux. Ainsi une contrainte critique à l'interface est définie et elle est fonction de la viscosité des polymères et du rapport de leur épaisseur [7]. Les instabilités interfaciales apparaissent quand la contrainte de cisaillement à l'interface dépasse une valeur critique. Les auteurs ont démontré que l'instabilité interfaciale pouvait être réduite lorsque la contrainte de cisaillement à l'interface devient inférieure à cette valeur critique. Cette observation a été mise en évidence par la diminution du rapport des viscosités de chaque matériau constituant le produit multicouche.

Les travaux de Han *et al.*, ont aussi permis de mettre en évidence le développement d'instabilités interfaciales dans un produit multicouche composé de polyéthylène basse densité (PEbd) et de polystyrène (PS) [8]. Ces défauts sont reliés au dépassement d'une contrainte critique à l'interface qui est fonction du rapport des épaisseurs des couches. De plus, les instabilités interfaciales apparaissent pour un rapport de viscosité entre les matériaux PS et PEBD supérieur à 4 comme représenté dans la **Figure B4**. L'influence du nombre de couches dans le produit final a aussi été étudiée dans les mêmes conditions de procédé et l'apparition d'instabilités interfaciales semble être indépendante du nombre de couches d'après les auteurs.

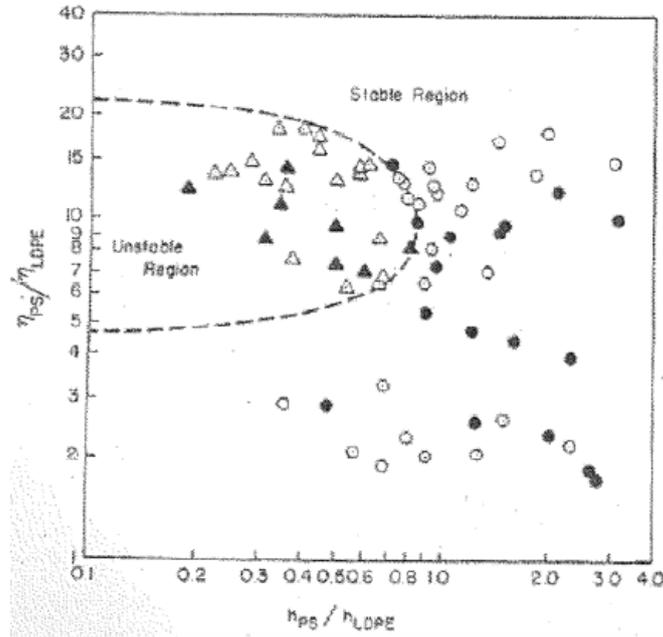


Figure B4 : Évaluation de la stabilité de l'interface en fonction du rapport des viscosités (η) et des épaisseurs (h) des PEbd et PS
 (● PS/PEbd/PS/PEbd/PS interface stable, ▲ PS/PEbd/PS/PEbd/PS interface instable
 ○ PS/PEbd/PS interface stable, Δ PS/PEbd/PS interface instable) [8]

Le développement d'instabilités interfaciales a été investigué théoriquement afin de prédire leur apparition dans des conditions expérimentales définies. Ainsi, Khomami *et al.* ont développé des outils numériques pour prédire l'apparition des instabilités interfaciales dues à la distribution irrégulière des épaisseurs [3]. Les auteurs ont mis en évidence la nature convective de l'instabilité. En effet, elle se développe à partir du point de convergence des flux de polymères. La modélisation montre que le défaut d'interface se développe le long de l'écoulement avec un taux d'amplification variable. Ce dernier est plus important quand le champ de contraintes à l'interface est discontinu. Dans la continuité de ces résultats, Valette *et al.* ont étudié expérimentalement et théoriquement les instabilités interfaciales dans un écoulement bicouche de polymères incompatibles : le polyéthylène et le polystyrène [9]. Les produits multicouches sont examinés en sortie de filière. L'apparition des défauts d'interface est due à la distribution inégale des polymères dans la structure. La **Figure B5** (a) montre la présence d'instabilités dans le film produit dans certaines conditions du procédé où les débits des polymères et les profils de température sont imposés. La variation de ces paramètres a permis d'améliorer la qualité du produit comme le montre la **Figure B5** (b).

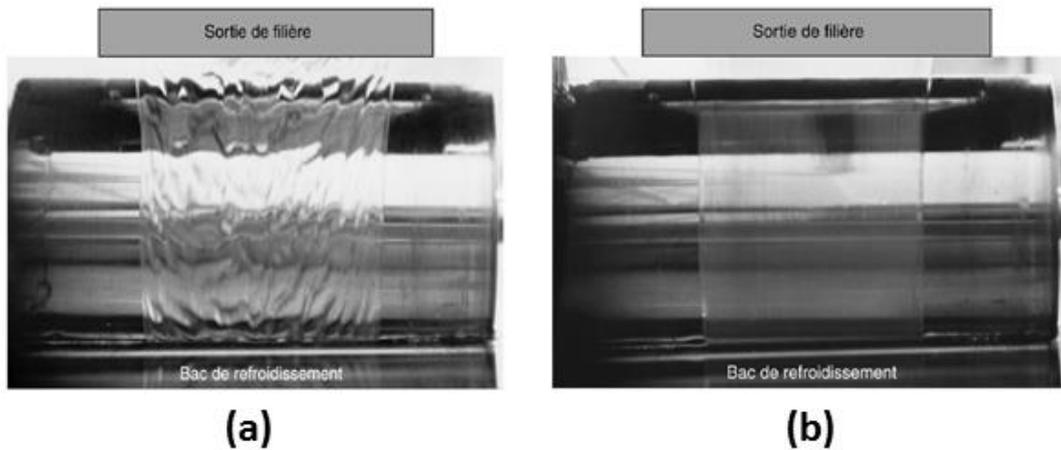


Figure B5 : Film avec instabilités (a) et sans instabilités (b) [9]

Les auteurs ont montré que plus le rapport des débits entre les polymères était grand, plus le film produit présente des défauts. Ainsi, la répartition uniforme des polymères a permis d'atténuer voire de supprimer les instabilités interfaciales. Afin de mettre en évidence la transition stable/instable, un modèle numérique a été développé sur la base de ces observations afin de mettre en évidence la nature convective de l'instabilité, en effet le défaut d'interface se développe à partir du point de convergence des flux de polymères. Ainsi, un film ne présentant aucun phénomène d'enrobage serait obtenu en supposant que les débits des polymères sont proportionnels aux hauteurs des couches des produits sans défauts.

Cependant le modèle théorique développé pour la prédiction des zones instables n'est pas toujours validé expérimentalement car la croissance spatiale des défauts et notamment son taux d'amplification n'est pas quantifiée. Borzacchiello *et al.* [10] ont proposé un code pour la simulation en trois dimensions du phénomène d'enrobage. L'outil numérique développé se base sur la thermodynamique de séparation de phase d'un fluide binaire. Les auteurs ont pu modéliser les facteurs influençant le phénomène d'enrobage. Ainsi, une interprétation sur la nature du défaut d'interface est proposée, pour des temps de séjour courts, la variation des couches observée est provoquée par le déséquilibre des gradients de pression sur l'interface séparant les polymères. Ce déséquilibre est ainsi relié au rapport des viscosités et aux débits des matériaux. Pour des temps de séjour plus longs, la distribution irrégulière des épaisseurs serait due à une différence d'élasticité entre les matériaux [10].

Malgré le développement d'outils numériques pour prévoir l'origine des défauts d'interface dans les produits multicouches, la confrontation des modèles théoriques et des analyses expérimentales sur l'apparition des instabilités interfaciales est souvent difficile à réaliser. Lamnawar *et al.* [5] se sont intéressés au mécanisme du phénomène d'enrobage qui semble être gouverné par la nature rhéologique des matériaux polymères et notamment leur viscosité. L'influence de la compatibilisation de l'interface dans le but de réduire l'instabilité interfaciale a été étudiée. Trois associations de polymères dont les rapports des viscosités varient ont été étudiées. Les courbes d'écoulement de chaque matériau ont été déterminées afin d'être en mesure de faire varier le rapport de viscosités entre les matériaux. Dans l'étude de Lamnawar *et al.* [5] le PE étant plus visqueux que le PVDF. Le **Tableau B1** représente le tableau de valeurs des rapports de viscosités newtoniennes pour les couples de matériaux étudiés à différentes températures.

T (°C)	zero-shear viscosity ratio		
	PVDF/ PMMA	PE-GMA/ PVDF-g-AM	PE/ PVDF
25			
190	1.15	2	3.8
210	1.03	1.7	3.5
240	1	1.5	3.2

Tableau B1: Rapport des viscosités entre les matériaux à différentes températures [5]

Seul le couple de polymères PVDF/PMMA présente un rapport des viscosités proche de 1, ainsi les matériaux ne présentent pas de contraste dans leurs propriétés rhéologiques contrairement à l'association PE/PVDF (rapport allant de 3,2 à 3,8). Le développement du phénomène d'enrobage a été observé dans le cas du couple de polymères PE/PVDF dont le rapport des viscosités est important. La cinétique de formation du phénomène d'encapsulation a été investiguée à différents temps par l'observation des gouttelettes des polymères associés côte-à-côte. Les auteurs ont mis en évidence l'influence du rapport de viscosités sur la stabilité interfaciale. L'ajout d'un compatibilisant permet de réduire l'apparition du phénomène d'enrobage et l'énergie interfaciale. En effet, la diffusion des chaînes

macromoléculaires à l'interface est alors facilitée comme illustrée sur la Figure B. avec le couple PVDF/PMMA et PE-GMA/PVDF-g-AM (**Figure B6**). Toutefois, cette alternative n'est pas adaptée dans le cadre de notre étude qui consiste à faciliter la séparation des matériaux de la fibre bicomposante.

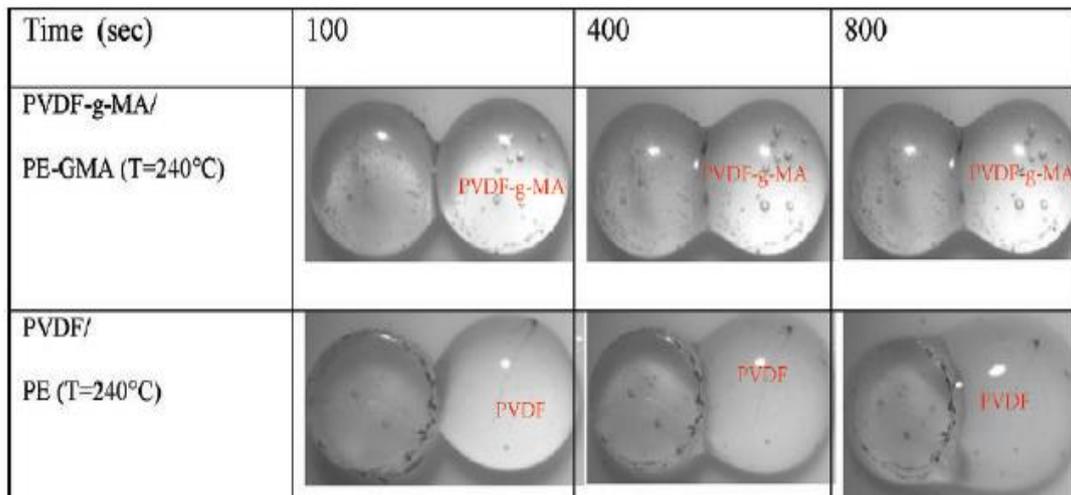


Figure B6: Illustration de la cinétique d'encapsulation : influence de l'ajout d'un agent compatibilisant dans le rapport des viscosités [5]

Zang *et al.* ont confirmé les résultats précédents par la coextrusion des systèmes PMMA/PVDF et PE/PVDF [4]. Les matériaux sont identiques à ceux utilisés par Lamnawar *et al.* [5]. Ainsi, le PE est plus visqueux que le PMMA et le rapport des viscosités entre le PMMA et le PVDF est proche de 1. Les conditions du procédé ont été fixées : le rapport des débits des matériaux a été imposé à 1 pour assurer une répartition équilibrée des matériaux. La **Figure B7** représente l'état des films produits pour les couples de polymères étudiés.

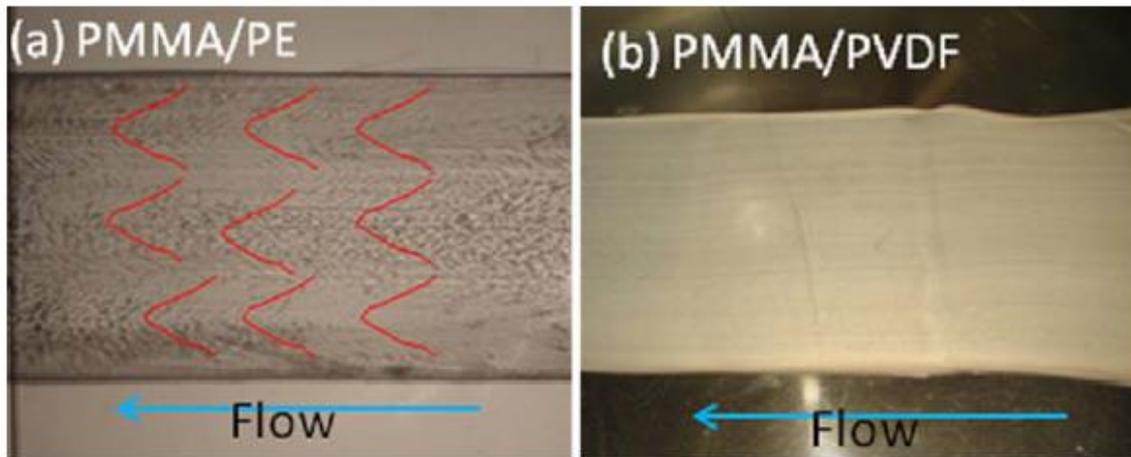


Figure B7: Développement de l'instabilité interfaciale : influence du rapport des viscosités entre les matériaux [4]

L'observation de l'état des films en sortie de filière est en accord avec les résultats de Lamnawar *et al.* [5]. En effet, plus le rapport des viscosités entre les matériaux augmente et plus l'instabilité interfaciale se développe. L'association de polymères PMMA/PVDF présente un rapport des viscosités proche de 1 dans les conditions de mise en œuvre, le film ainsi produit n'est pas altéré par des instabilités interfaciales. Les auteurs ont avancé l'hypothèse d'une stabilité de l'écoulement attribuée à un mécanisme énergétique. En effet, le mélange à l'interface due à la compatibilisation du polymère consomme une part de l'énergie nécessaire à la croissance des ondes et l'écoulement est donc plus stable. Ainsi, l'interface entre les polymères est plus stable quand les matériaux ont un rapport de viscosités proche de 1 et l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires est favorisée à l'interface.

1.2 Défauts d'interface dans le procédé de coextrusion à filière circulaire

Contrairement au procédé de coextrusion de films, le procédé de filage multicomposant génère des taux de cisaillement très élevés à cause du faible diamètre de la filière. Cependant, le principe de coextrusion des polymères est similaire à celui du procédé de coextrusion de films. En effet, les matériaux s'écoulent séparément *via* un bloc de répartition et s'associent à l'entrée de la filière dont le rapport longueur/diamètre (L/D) est variable. La première

recherche sur la coextrusion simultanée de deux matériaux polymères a été menée par Han *et al.* en 1973. Deux polymères, un polyéthylène basse densité (PEbd) et un polystyrène (PS), dont la viscosité diffère ont été coextrudés selon une morphologie côte-à-côte. La **Figure B8** représente les courbes d'écoulement des matériaux et le PEbd est moins visqueux que le PS.

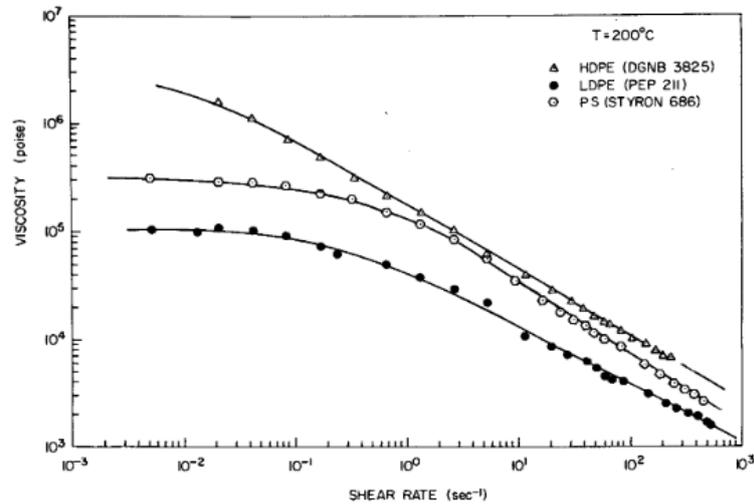


Figure B8: Courbes d'écoulement des matériaux PEbd et PS [8]

L'observation des sections en sortie de filière est montrée dans la **Figure B9**. Le polymère PEbd qui correspond au polymère le moins visqueux encapsule le plus visqueux soit le PS comme représenté dans la **Figure B9** (a). Les auteurs ont également analysé l'influence du débit des polymères sur la stabilité de l'interface. Pour un même rapport L/D de la filière égal à 4, les polymères PEbd et PS ont été coextrudés dans des conditions de procédé différentes afin d'analyser l'influence des débits des polymères. Ainsi, la présence du polymère le moins visqueux en proportion plus importante tend à déformer l'interface entre les matériaux de façon considérable (**Figure B9** (b)).

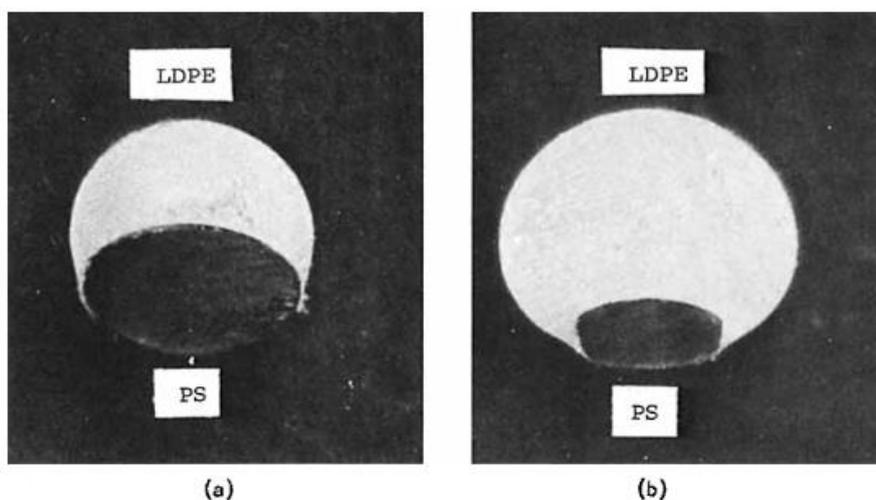


Figure B9: Phénomène d'encapsulation du PEbd par le PS [8] (L/D) = 4 : influence des débits des polymères : $Q_{PS} = 10.9 \text{ cc.min}^{-1}/Q_{LDPE} = 9.9 \text{ cc.min}^{-1}$ (a). $Q_{PS} = 8.3 \text{ cc.min}^{-1}/Q_{LDPE} = 53.8 \text{ cc.min}^{-1}$ (b)

Le phénomène d'encapsulation est gouverné par le rapport des viscosités entre les polymères et les proportions dans lesquels les matériaux sont associés. Comme le LDPE est moins visqueux que le PS, le phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux apparaît. Les auteurs ont également étudié l'influence de la géométrie de filière pour un rapport des débits des matériaux fixe. La **Figure B10** décrit l'influence du rapport L/D sur la stabilité interfaciale du système PEbd/PS. D'après la **Figure B10**, l'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux est d'autant plus marqué que le rapport L/D de la filière augmente.

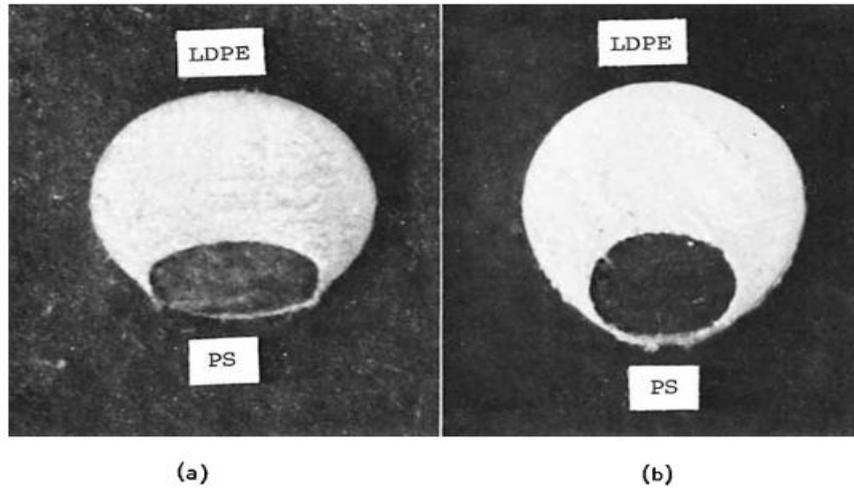


Figure B10: Phénomène d'encapsulation du PEbd par le PS [8] : influence du rapport L/D de la filière : (a) L/D = 4 et (b) L/D = 11

Les travaux d'Everage *et al.* ont confirmé les résultats précédents pour différents rapports L/D de filière [11]. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'existence de deux régimes d'encapsulation :

- le premier régime opère aux temps de séjour des polymères courts et consiste en une adaptation des épaisseurs de couches aux conditions de gradient de pression en entrée de filière. La différence de viscosités entre les polymères serait la cause de la déformation à l'interface.
- le deuxième régime est plus long et une traction est exercée par le fluide « encapsulant » à l'interface déplacée de son état d'équilibre par l'autre fluide qui est étiré le long de la paroi de façon à enrober le premier fluide. La différence d'élasticité entre les matériaux serait la cause de l'instabilité interfaciale.

La différence de viscosité entre les polymères est le déclencheur du phénomène d'encapsulation où le polymère le moins visqueux a tendance à se placer dans les zones à forts taux de cisaillement. La mise en évidence de la distribution discontinue du champ de vitesse due à la différence de viscosités des matériaux a été investiguée par Southern *et al.* [12]. Deux polystyrènes de viscosité variable ont été coextrudés côte-à côte afin d'analyser l'influence du rapport des viscosités en fonction du taux de cisaillement. Les propriétés rhéologiques des matériaux sont décrites dans la **Figure B11**.

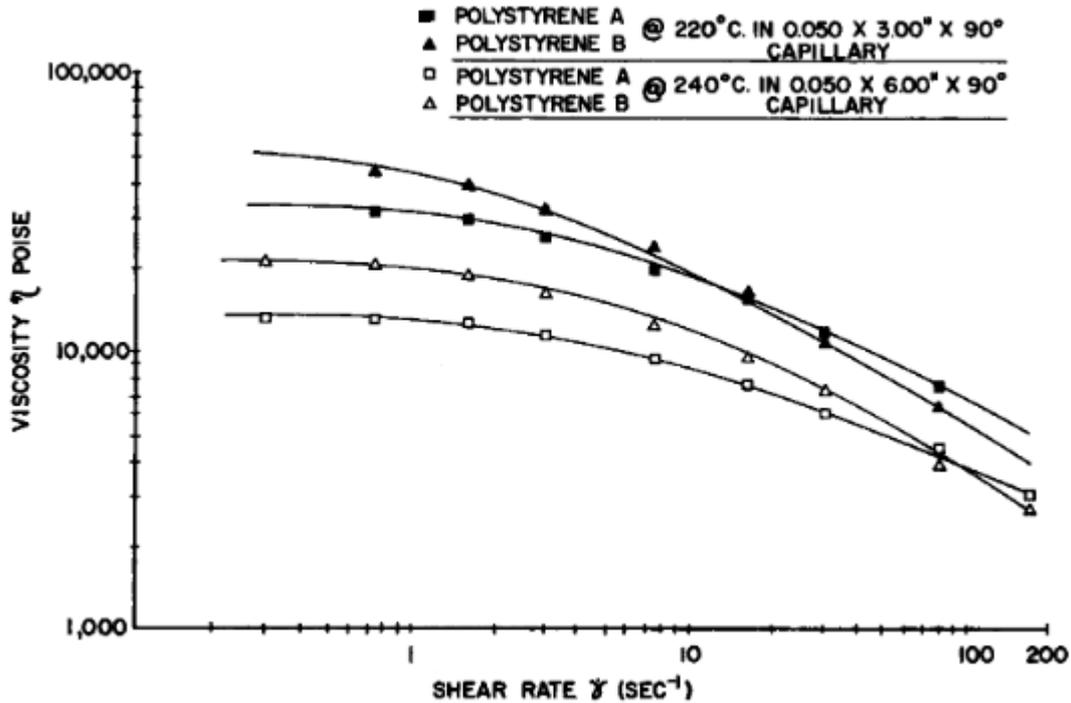


Figure B11: Evolution de la viscosité des deux polystyrènes en fonction du taux de cisaillement [12]

D'après la **Figure B11**, pour des taux de cisaillement inférieurs à 20 s⁻¹, le polystyrène A est moins visqueux que le polystyrène B à la température de 220 °C. Cette tendance s'inverse pour des taux de cisaillement plus élevés. Ainsi, comme le montre la **Figure B12**, le contraste dans les propriétés rhéologiques des matériaux à une température de 220 °C, conduit au développement d'instabilités interfaciales. En entrée de filière, le polymère le moins visqueux (polystyrène A) encapsule le polymère le plus visqueux (polystyrène B). Aux parois de la filière, le taux de cisaillement devient plus important et le phénomène d'encapsulation se développe en périphérie du produit final. Le matériau le plus visqueux, le polystyrène B, est enrobé par le moins visqueux, le polystyrène A.

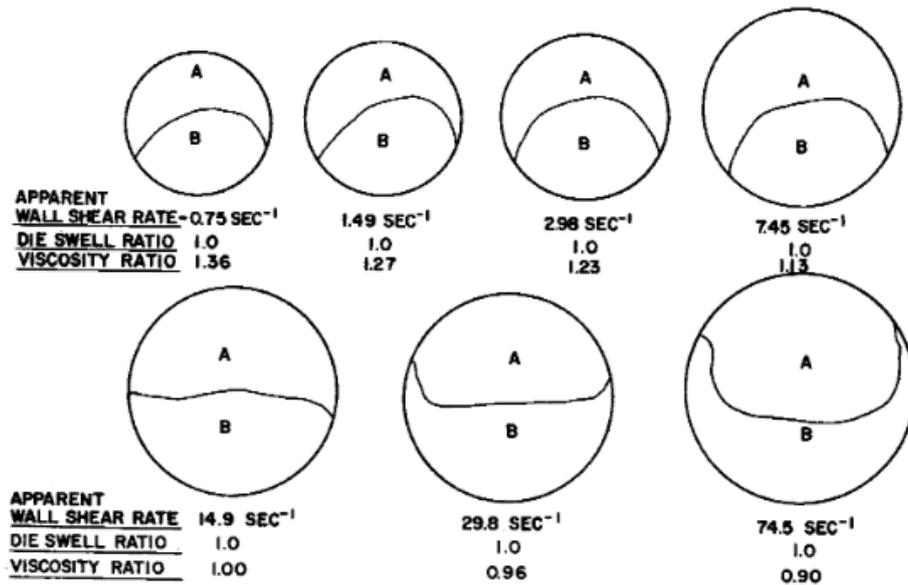


Figure B12: Phénomènes d'encapsulation au centre et en périphérie de la morphologie en fonction du taux de cisaillement [12]

Les instabilités interfaciales seraient dues à la différence de viscosité des polymères qui favoriserait la tendance du polymère le moins visqueux à migrer vers les régions de fort taux de cisaillement. En se basant sur cette interprétation, les viscosités entre les matériaux sont à prendre en compte sur une large fenêtre de taux de cisaillement. De plus, plus le rapport des viscosités entre les matériaux est élevé et plus le phénomène d'encapsulation est important comme démontré par Dooley *et al.* [13]. En effet, la **Figure B13** représente les courbes d'écoulement des matériaux utilisés et la **Figure B14** l'évolution de la configuration bicouche.

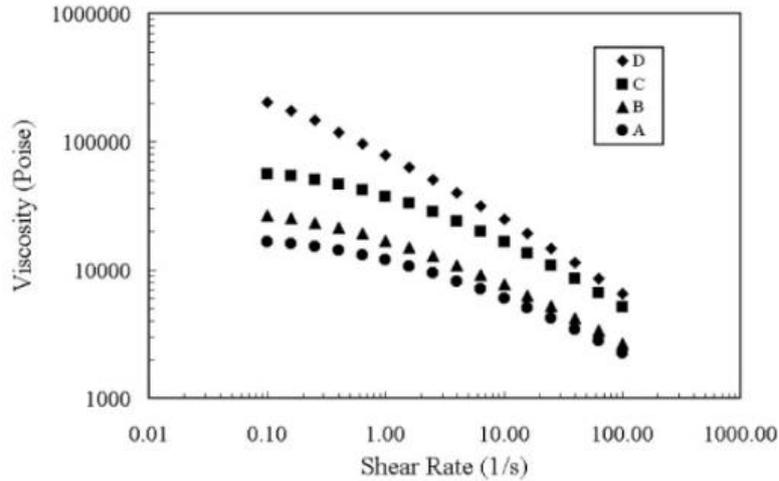


Figure B13: Courbes d'écoulement des polyéthylènes ●A, ▲B, ■C et ◆D [13]

Le rapport des viscosités entre les matériaux A et B est de 1,2 et celui des polymères A et D est de 3,6. Les proportions massiques ont été fixées à 20 % pour le polymère le plus fluide (polymère A) et 80 % pour le moins fluide (matériau coloré pour le polymère B sur la **Figure B14** (gauche) et le polymère D sur la **Figure B14** (droite)). Les clichés des configurations bicouches montrent un phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux. Le phénomène est plus marqué pour le couple de polymères A/D dont le rapport des viscosités est plus élevé.

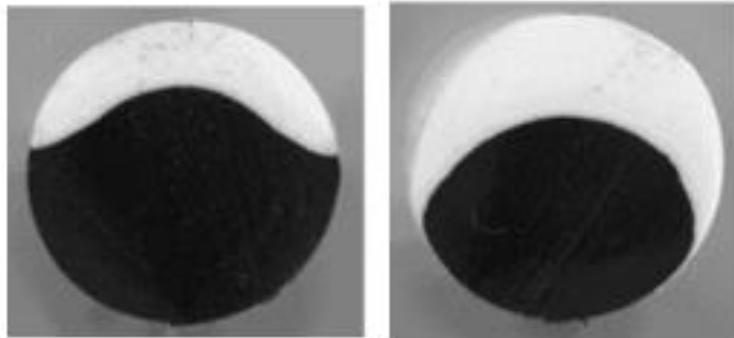


Figure B14: Encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux à différents rapports de viscosité : 1,2 (gauche) et 3,6 (droite) [13]

1.3 Conclusion partielle

Les études expérimentales sur les instabilités interfaciales dans les procédés de coextrusion à filière rectangulaire [7] ou circulaire [8,12,13] se basent principalement sur l'observation de l'aspect des produits multicouches en sortie de filière. Ainsi, l'apparition des instabilités interfaciales est reliée à la variation de différents paramètres de mise en œuvre. Dans les deux géométries, rectangulaire ou circulaire, le rapport des débits des matériaux et le rapport des viscosités entre les polymères en présence sont les principaux paramètres influençant l'aspect final de la morphologie des produits. Dans le procédé de coextrusion à filière circulaire, le principal défaut d'interface observé est le phénomène d'encapsulation ou enrobage du polymère le plus visqueux par le moins visqueux.

Les études théoriques ont été menées afin de déterminer avec précision l'origine du développement des défauts d'interface. Les conclusions entre la théorie et la pratique sont très mitigées quant au mécanisme déclencheur des instabilités interfaciales. En effet, pour prévoir la stabilité de l'écoulement dans des conditions de mise en œuvre fixées, l'écoulement des matériaux est artificiellement perturbé par l'imposition d'une contrainte à l'interface. En faisant varier la fréquence de rotation de la vis de l'extrudeuse, on génère, dans l'écoulement, une perturbation du débit de fréquence et amplitude contrôlées. Ainsi l'observation de la propagation des ondes provoquées permet de prévoir les conditions de stabilité de l'écoulement. Cependant, l'examen du développement des ondes n'est pas toujours en accord avec les prévisions théoriques qui voyaient une déformation de l'interface dans certaines conditions de mise en œuvre [9]. Toutefois, les travaux menés par différents auteurs s'accordent sur la nature convective de l'instabilité interfaciale [4,5]. En effet, cette dernière se développe à partir du point de convergence des flux de polymères et se propage le long de l'écoulement avec des taux d'amplification variables. Le profil d'écoulement à l'interface est donc modifié et le taux de cisaillement varie. Un mécanisme physique a été proposé pour interpréter le phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux. Ainsi, pour des temps de séjour courts, l'encapsulation est attribuée à une réadaptation des épaisseurs de couches provoquée par le déséquilibre des gradients de pression sur l'interface [11,12].

La plupart des études effectuées expérimentalement s'accordent sur l'origine des phénomènes d'instabilités interfaciales qui est principalement due à une différence de viscosités entre les matériaux en présence. L'influence du rapport des viscosités entre les matériaux sur le phénomène d'encapsulation permet de mettre en évidence l'importance de la réduction du rapport des viscosités afin d'éviter toute déformation de l'interface [13].

La sélection des matériaux à associer en vue d'obtenir des fibres fines est l'objectif principal de notre étude. D'après l'étude bibliographique, le rapport des viscosités entre les matériaux est le facteur prédominant dans l'apparition d'instabilités interfaciales qui altèrent les propriétés des produits multicouches. Cependant, le procédé de filage multicomposant implique des taux de cisaillement très élevés et aucune littérature n'a décrit la corrélation entre les propriétés rhéologiques des polymères et l'aspect final des morphologies des fibres. Ainsi, l'objectif de nos travaux est d'investiguer l'influence du rapport des viscosités entre deux polymères de nature chimique différente dans les conditions de mise en œuvre de filage multicomposant.

2 Méthodes expérimentales

Les caractéristiques physico chimiques des matières premières utilisées, les techniques de caractérisation et les conditions expérimentales du procédé de filage bicomposant seront présentées dans cette partie.

2.1 Matériaux utilisés

Les propriétés physico-chimiques des polymères sont données dans cette section. Les matières premières se présentent sous forme de granulés et ont des grades classiques pour l'élaboration de filaments par voie fondue.

2.1.1 Le polypropylène

Deux polypropylènes (PP) (cf. **Figure B15**) commerciaux du fournisseur TOTAL ont été utilisés pour cette étude. Ils se différencient par leur indice de fluidité MFI qui sont de 18 et 25 g.10 min⁻¹ (230 °C ; 2,16 kg). Par la suite, les matériaux sont désignés PP₁₈ et PP₂₅ respectivement. Aucune étape de séchage n'est réalisée sur ce matériau avant utilisation, étant donné l'apolarité de ce polymère.

Le **Tableau B2** résume les principales caractéristiques de ces deux grades.

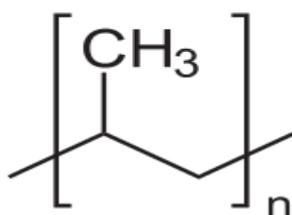


Figure B15: Formule semi-développée du polypropylène

2.1.2 Le polyamide-6

Le polyamide-6 (PA6) (**Figure B16**) utilisé dans cette étude possède un indice de fluidité de 40 g.10 min^{-1} ($230 \text{ }^\circ\text{C}$; $2,16 \text{ kg}$) selon les données du fournisseur RADICI. Le matériau subit une étape de séchage pendant 4 heures à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ avant tout test de caractérisation ou de transformation pour éviter l'hydrolyse du polymère. Il est référencé PA6 pour la suite.

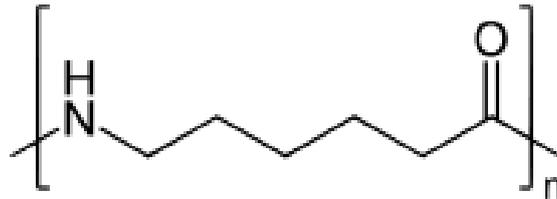


Figure B16: Formule semi-développée du polyamide-6

Afin de faciliter la séparation ultérieure des composants de la fibre bicomposante, les matériaux utilisés présentent des différences de polarité, le PP ayant une polarité inexistante par rapport à celle du PA6. L'influence du rapport de viscosités sur la forme de l'interface des morphologies de fibres est étudiée au travers des associations de polymères PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6. Le **Tableau B2** résume les principales caractéristiques pour la mise en œuvre des polymères utilisés dans cette étude.

Polymère (Nom commercial)	Fournisseur	Indice de fluidité MFI ($230 \text{ }^\circ\text{C}$; $2,16$ kg) (g.10 min^{-1})	Température de fusion T_f ($^\circ\text{C}$)	Température de cristallisation T_c ($^\circ\text{C}$)
PP ₁₈ (PPH 8069)	TOTAL	18	165	110
PP ₂₅ (Lumicene [®] MR 2001)	TOTAL	25	151	110
PA6 (RADILON [®] S 24 100 NAT)	RADICI	40	220	185

Tableau B2: Caractéristiques des matériaux utilisés (Données fournisseurs)

2.2 Mise en œuvre des filaments bicomposants

Afin d'étudier l'influence du rapport des viscosités entre les polymères, les associations de matériaux PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6 sont mises en œuvre *via* deux types de morphologies dont le nombre d'interfaces varie : côte-à-côte et segmentée. Les caractéristiques de la ligne de filage multicomposante sont décrites dans un premier temps suivies des paramètres du procédé.

2.2.1 Présentation de la ligne de filage multicomposante en voie fondue

La mise en œuvre des filaments bicomposants a été réalisée à l'aide de la ligne de filage tricomposante fabriquée par Hills Incorporation et disponible au CETI (**Figure B17**). La machine est constituée de trois extrudeuses monovis identiques et les polymères sont coextrudés à travers un pack de filage spécifique et le faisceau de filaments extrudé est étiré à travers trois rouleaux d'étirage dont les vitesses de rotation varient.



Figure B17: Ligne de filage tricomposante présente au CETI

Le principe du filage multicomposant a été décrit lors de l'étude bibliographique présenté en **Chapitre A**, il est plus détaillé en **Figure B18**. Le profil des extrudeuses est composé de trois zones, la zone 1 qui correspond à la zone d'alimentation, la zone 2 à la zone de compression et la zone 3 à la zone de pompage. Les températures d'extrusion (T_1 , T_2 , T_3) et celle de chaque pompe (T_4) dépendent des propriétés des matériaux polymères à mettre en œuvre. En sortie d'extrudeuse, les polymères rejoignent les pompes volumétriques dont la capacité est variable selon l'extrudeuse utilisée. Ainsi, l'utilisation des extrudeuses dépend de la morphologie souhaitée, et les vitesses de rotation des pompes varient selon le rapport massique des matériaux polymères. Seule la filière aura une température fixée (T_5) correspondant à une moyenne intermédiaire entre les valeurs des températures d'extrusion des deux polymères.

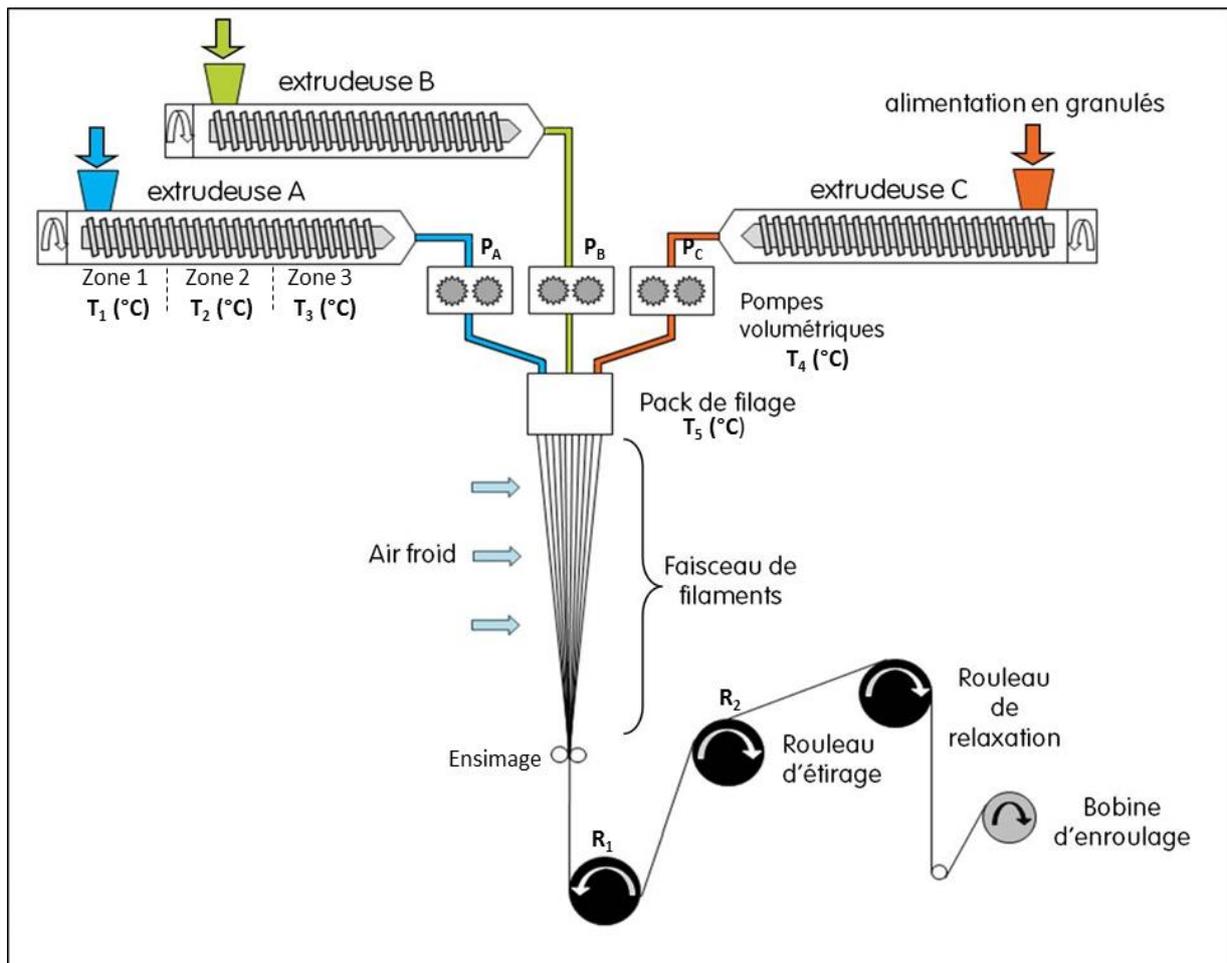


Figure B18: Principe du filage multicomposant par voie fondue

Après leur passage dans les pompes volumétriques, les polymères traversent le pack de filage (déjà décrit en **Chapitre A**) composé d'un bloc de répartition qui recueille les matériaux, des plaques de distribution dont le nombre diffère selon la morphologie souhaitée, et la filière constituée de 36 trous de diamètre 0,35 mm avec un rapport L/D de 4 [14]. Un faisceau de 36 filaments bicomposants est extrudé à travers la filière comme présenté dans la **Figure B19**.

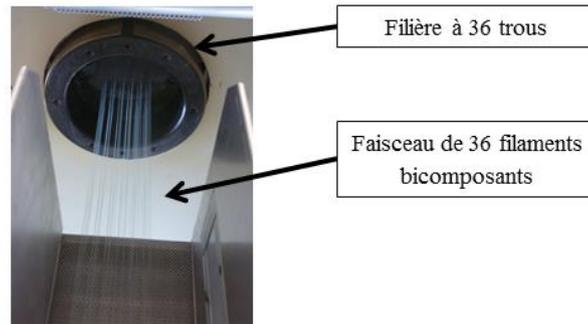


Figure B19 : Faisceau de filaments bicomposants obtenus *via* la filière de 36 trous

Avant d'être étirés, les filaments passent par une étape d'ensimage qui assure la cohésion entre les filaments, la lubrification et supprime les effets statiques qui peuvent se créer lors du frottement sur les rouleaux d'étirage. Bien que la formulation chimique reste secrète, l'ensimage est un composé huileux contenant plusieurs additifs dont un agent lubrifiant et des tensioactifs. La solution est généralement diluée à 1 % dans de l'eau déminéralisée afin d'éviter toute influence sur les propriétés mécaniques finales du multifilament.

Ces dernières dépendent de l'étirage qui correspond au rapport entre les vitesses des deux rouleaux, R_1 et R_2 (rouleau d'étirage). L'étirage est réalisé par le passage du multifilament sur ces deux rouleaux et permet ainsi une orientation des chaînes macromoléculaires et l'amélioration des propriétés mécaniques. Le fil subit ensuite une relaxation par le passage sur le troisième rouleau avant d'être enroulé sur une bobine.

2.2.2 Conditions de filage des fibres bicomposantes

L'influence du rapport des viscosités sur la morphologie bicomposante segmentée à 16 interfaces qui permet la diminution en finesse de la fibre est l'objectif de cette étude. D'après l'état de l'art décrit en première partie de ce chapitre, les travaux portent sur les instabilités interfaciales dans des systèmes multicouches à une seule interface. L'origine de ces phénomènes étant difficile à analyser, nous avons initialement mis en œuvre les associations de matériaux *via* une morphologie à une interface : côte-à-côte. Afin de mieux visualiser l'interface entre les composants de la fibre bicomposante, un pigment coloré a été

ajouté à hauteur de 1 % dans chaque PP. Toutefois, nous avons au préalable vérifié que l'ajout de pigment n'avait aucune influence sur les propriétés rhéologiques des PP.

Les paramètres de filage ont été fixés pour les deux associations de matériaux étudiées, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6. Les polymères ont été mis en œuvre dans les proportions massiques 50/50 (%) pour chaque couple. Les extrudeuses A et B ont été utilisées pour l'obtention des fibres à morphologie simple (côte-à-côte) et les extrudeuses A et C pour la morphologie complexe (segmentée). Les vitesses des pompes sont fixées et dépendent du débit total, de la fraction massique des polymères et de leur masse volumique. Ainsi, le PA6 étant extrudé en A, la vitesse de pompe correspondante P_A est fixée à 24 tours par minute. La capacité volumique de la pompe est deux fois plus importante que celle placées en amont des extrudeuses B et C. Les PP ont été transportés à travers l'extrudeuse B (ou C) et la valeur de la vitesse de rotation de la pompe (P_B ou P_C) est de 49 tours par minute. Le débit total imposé est de 0,6 grammes par trou par minute ; le taux de cisaillement dans la filière peut alors être prédit théoriquement par l'**Équation B1** afin d'évaluer l'influence du rapport des viscosités pour les deux couples de polymères. [15]

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{Équation B1}$$

Avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s^{-1}), Q le débit ($m^3.s^{-1}$) et R le rayon du capillaire (m).

Ainsi, les conditions de filage imposent un taux de cisaillement de $3000 s^{-1}$ pour tous les essais menés. Lors de l'étude bibliographique sur les instabilités interfaciales dans les procédés de coextrusion, l'accent a été mis sur l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux à mettre en œuvre. Afin de minimiser l'apparition de ces déformations, les polymères doivent idéalement avoir la même viscosité sur une large fenêtre de taux de cisaillement. Lamnawar *et al.* ont analysé les propriétés rhéologiques des matériaux à différentes températures pour avoir le rapport de viscosités le plus proche de 1 [5]. Nous avons alors déterminé la valeur de la viscosité à différentes températures pour fixer les profils de température de chaque extrudeuse. Cette étude est présentée par la suite dans la partie

consacrée à l'étude rhéologique des matériaux. Cependant, les profils de température de chaque matériau sont donnés dans le **Tableau B3** qui résume les conditions de filage des associations de polymères étudiées.

Polymère	Extrudeuse			Pompe		Pack de filage T ₅	Vitesses Rouleaux (m.min ⁻¹)		Températures Rouleaux (°C)
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	R ₁		R ₂		
PP ₁₈	200	220	230	230	235	450	905	X	
PP ₂₅	200	220	230	230	235	450	905	X	
PA6	225	230	240	240	235	450	905	45	

Tableau B3 : Conditions de filage des associations de polymères investiguées

2.3 Techniques de caractérisation

2.3.1 Propriétés rhéologiques des matériaux polymères

L'étude du comportement visqueux des matériaux utilisés est réalisée dans un large domaine de taux de cisaillement pour différentes températures afin de déterminer les conditions optimales de transformation par le filage en voie fondue. En effet, l'utilisation de deux PP de grades différents implique une analyse de la viscosité dans la région de bas taux de cisaillement et les conditions de procédé dans la région de hauts taux de cisaillement. Dans un premier temps, nous déterminons les propriétés rhéologiques dans le domaine de viscoélasticité linéaire à l'aide d'un rhéomètre oscillatoire en mode dynamique. Dans un second temps, la viscosité des matériaux aux hauts taux de cisaillement est analysée par rhéométrie capillaire.

2.3.1.1 Rhéologie rotationnelle dynamique

L'utilisation d'un rhéomètre rotationnel permet d'étudier le comportement rhéologique sur une large gamme de fréquence et donne une information précieuse sur les propriétés d'écoulement des matériaux polymères. La mesure des propriétés rhéologiques est effectuée dans le domaine de viscoélasticité linéaire, domaine où les modules élastique et visqueux ne varient pas en fonction de la déformation. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotationnel dynamique AR2000 (TA Instruments) à déformation imposée en géométrie plan-plan. Des pastilles de diamètre de 25 mm et d'épaisseur 1 mm ont été préparées à l'aide d'une presse chauffante à une pression de 200 bars et une température de 180 °C pour les PP et 230 °C pour le PA6. La pastille est ensuite placée entre deux disques parallèles dont l'un est fixe et l'autre soumis à une sollicitation sinusoïdale. Les disques ont un diamètre de 25 mm et un entrefer entre les plans fixé à 1 mm. Toutes les mesures ont été effectuées sous air. Le PA6 a été transformé à 240 °C, valeur correspondant à la température classique d'extrusion du PA6 afin d'éviter toute dégradation prématurée du polymère. Différentes températures ; 190, 210 et 230 °C ; ont été testées pour les deux PP afin d'obtenir des valeurs de viscosité assez proches de celle du PA6. Enfin, après avoir déterminé la zone de viscoélasticité linéaire, la déformation est fixée et un balayage en fréquence variant de 10^{-1} à 100 rad.s^{-1} est réalisé pour chaque essai.

2.3.1.2 Rhéologie capillaire

La viscosité des matériaux aux hauts taux de cisaillement a été déterminée à l'aide d'un rhéomètre capillaire RH2000 de Malvern (**Figure B20**). Après avoir mis en chauffe les réservoirs de 250 mm de longueur aux températures d'essais décrites précédemment. Les polymères sont poussés par des pistons jusqu'aux capillaires. Les pistons sont pilotés en vitesse de déplacement ce qui induit un débit imposé. Des capteurs de pression placés en amont des filières permettent de déterminer la perte de charge dans la filière. Deux filières de longueur différente avec un diamètre de 0,5 mm pour un rapport L/D de 16 sont requises. Les corrections des pressions d'entrée dues à la différence de section entre le réservoir et le

capillaire sont prises en compte et la contrainte de cisaillement est recalculée suivant l'Équation B2 [16] :

$$\tau_{ap} = \frac{PD}{4L} \quad \text{Équation B2}$$

Avec τ_{ap} la contrainte de cisaillement (Pa), P la pression (Pa), D le diamètre du capillaire (mm) et L la longueur du capillaire (mm).

La correction de Rabinowitch-Weissenberg [16] est appliquée pour corriger le gradient de vitesse apparent et permet de prendre en compte le comportement non newtonien des polymères. Ces corrections sont prises en compte directement par le logiciel Flowmaster qui pilote les essais de rhéologie effectués.



Figure B20: Rhéomètre capillaire RH2000 (Malvern)

2.3.2 Caractérisation morphologique

2.3.2.1 Microscopie optique

Les coupes transversales des fibres bicomposantes ont été effectuées à l'aide d'un microtome (plaque percée) selon le schéma décrit en **Figure B21**.

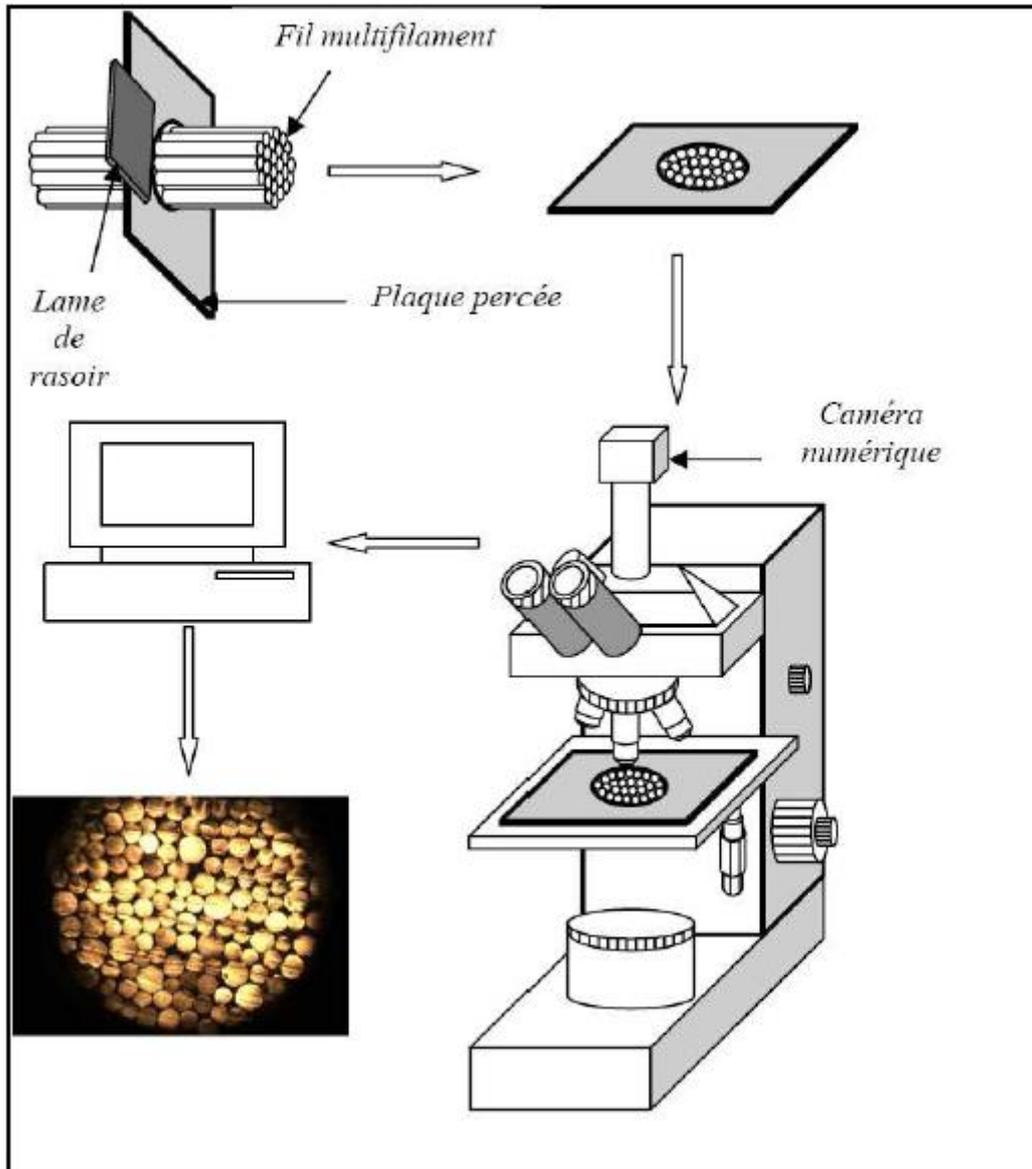


Figure B21: Description du montage expérimentale pour la réalisation de clichés microscopiques

Cette méthode consiste à réaliser une coupe transversale des multifilaments grâce à une lame de rasoir et une image est ensuite capturée à l'aide d'une caméra numérique couplée à un

microscope binoculaire de marque Leica. Cette méthode permet d'obtenir des coupes transversales des fibres et donc le contrôle des morphologies bicomposantes. Le diamètre moyen de la fibre peut également être déterminé par ce biais *via* le logiciel MESDAN.

2.3.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB ont été réalisées à l'école supérieure de chimie de Lille (ENSCL) à l'aide d'un microscope Hitachi S4700 avec un voltage de 6 kV. Les échantillons sont préalablement métallisés afin que leur surface soit conductrice pour permettre l'écoulement des électrons en excès. Cette étape permet d'éviter aux échantillons de charger quand ils sont exposés dans le MEB à la sonde électronique.

3 Résultats et discussions

3.1 Propriétés rhéologiques des matériaux polymères

3.1.1 Analyse de la viscosité en fonction de la température

L'objectif de l'étude consiste à déterminer expérimentalement l'influence de la viscosité des polymères sur les défauts d'interface dans la morphologie d'une fibre bicomposante. Le phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux est le principal défaut pouvant se produire. Ainsi, nous avons analysé la viscosité des matériaux dans la zone de taux de cisaillement de travail, soit autour de 3000 s^{-1} . De plus, afin de démontrer que le rapport des viscosités influe sur l'apparition du défaut d'encapsulation ; les associations étudiées, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6 diffèrent par l'indice de fluidité du PP.

L'indice de fluidité MFI donne une valeur de la fluidité du polymère ; cette dernière n'est valable que sur une fenêtre du taux de cisaillement inférieure à 100 s^{-1} et ne couvre pas les valeurs plus élevées. L'analyse du comportement rhéologique des matériaux sur une large gamme de taux de cisaillement est primordiale ; en effet la viscosité dans le domaine viscoélastique linéaire (rhéologie rotationnelle) est une source d'information importante quant à la structure des macromolécules car elle va conditionner le comportement rhéologique des matériaux.

Le domaine de viscoélasticité linéaire a été initialement déterminé par l'évolution du module élastique G' en fonction de la déformation à une fréquence donnée. Cette dernière a été fixée à 100 rad.s^{-1} pour assurer une fenêtre large de domaine linéaire. Ainsi, une diminution des valeurs des modules indique la limite de la déformation acceptable.

Pour la suite des tests rhéologiques, les balayages en fréquence sont réalisés à une déformation fixe de 4 %. La viscosité complexe (η^*) est obtenue en fonction de la fréquence (ω) pour chaque PP à différentes températures : 190, 210 et 230 °C. Notons que la viscosité complexe est obtenue en fonction de la fréquence, elle sera par la suite assimilée à la viscosité en cisaillement. Afin de sélectionner la température d'étude, la courbe correspondant aux

valeurs de viscosité du PA6 est donnée en comparaison. L'évolution de la viscosité pour les PP₁₈ et PP₂₅ est présentée respectivement en **Figure B22** et **Figure B23**.

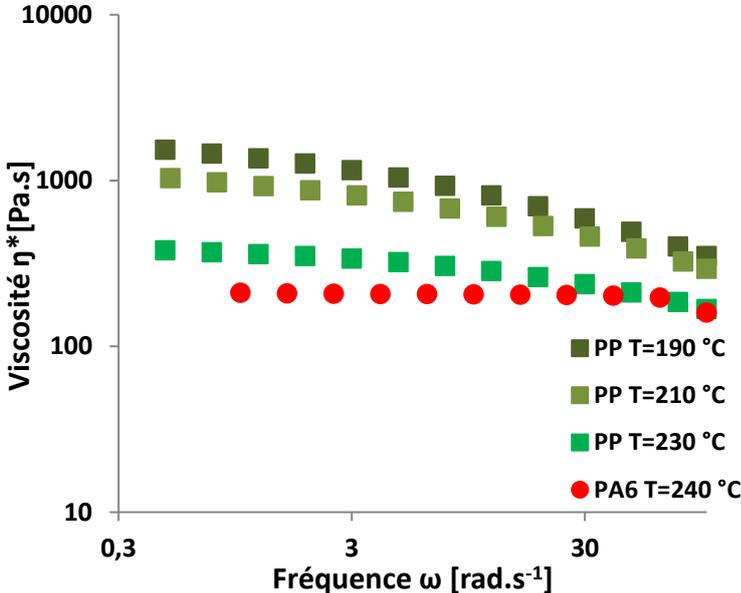


Figure B22 : Évolution de la viscosité (η^*) du PP₁₈ en fonction de la fréquence (ω) à différentes températures

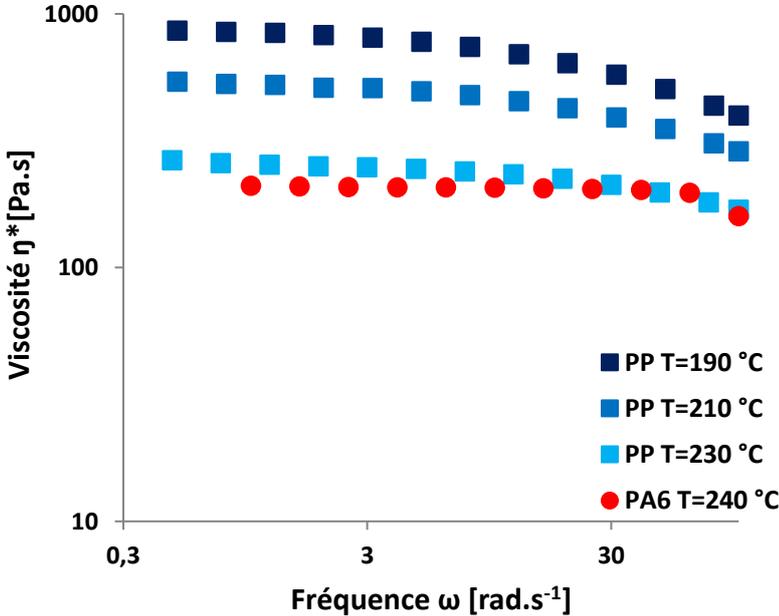


Figure B23: Evolution de la viscosité (η^*) du PP₂₅ en fonction de la fréquence (ω) à différentes températures

Les deux PP utilisés dans cette étude présentent un comportement rhéofluidifiant (ou pseudoplastique) dès 2 rad.s^{-1} pour le PP₁₈ et à partir de 8 rad.s^{-1} pour le PP₂₅. Le caractère pseudoplastique est atténué pour les PP avec l'augmentation de la température. Les chaînes macromoléculaires ont tendance à s'aligner progressivement au fur et à mesure que l'écoulement est accéléré. Seul le PA6 a un comportement quasi newtonien sur la gamme de fréquence étudiée. Rappelons que les associations de polymères sont les suivantes : PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6 ; la comparaison des courbes de viscosité entre les PP et le PA6 à différentes températures montre que le rapport de viscosités est minimisé pour la température $T = 230 \text{ °C}$. Dans les conditions du procédé de filage, le taux de cisaillement est de 3000 s^{-1} , les viscosités des PP et PA6 sont comparées aux trois températures précédemment testées ; 190, 210 et 230 °C. Les résultats sont résumés dans le **Tableau B4**. Le rapport de viscosités est donné au taux de cisaillement de 3000 s^{-1} et la viscosité newtonienne η_0 est déterminée à 1 s^{-1} , valeur pour laquelle la viscosité est indépendante du taux de cisaillement.

Associations de matériaux	T(°C)	Rapport de viscosité (η_{3000}) (rhéologie capillaire)	Rapport de viscosité (η_0) (rhéologie plan-plan)
PP ₁₈ /PA6	190	0,4	5,2
	210	0,3	4,4
	230	0,3	1,7
PP ₂₅ /PA6	190	0,4	4,1
	210	0,3	2,5
	230	0,3	1,1

Tableau B4 : Rapports de viscosité obtenus par rhéologie capillaire et plan-plan pour les deux associations PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6

Notons que le rapport de viscosité à 3000 s^{-1} ne diffère pas selon les associations de polymères investiguées mais ne s'approche pas de 1. Ainsi, le rapport de viscosité est comparé aux bas taux de cisaillement aux températures considérées. L'étude réalisée porte principalement sur l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux polymères ; d'après le **Tableau B4** les deux couples de polymères présentent un rapport de viscosités

proche de 1 pour la température d'analyse de 230 °C. Pour la suite de l'étude, les polymères PP₁₈ et PP₂₅ seront extrudés à 230 °C et le PA6 à 240 °C.

3.1.2 Combinaison des analyses de rhéologie rotationnelle et capillaire

Les conditions de filage (débit, géométrie de filière) imposent un taux de cisaillement de 3000 s⁻¹ théoriquement. L'analyse de la viscosité des matériaux à ce taux de cisaillement est impossible avec un rhéomètre rotationnel car la géométrie ne le permet pas. L'accès à cette région de fort cisaillement est possible grâce à un rhéomètre capillaire. Cependant l'analyse de la viscosité aux régions de faibles taux de cisaillement est nécessaire car elle conditionne le comportement des matériaux polymères sur une fenêtre large de taux de cisaillement. Afin d'étudier l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux en présence, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6, nous avons comparé les comportements rhéologiques respectifs sur une large fenêtre de taux de cisaillement. Cette analyse est réalisée en stipulant que la viscosité complexe (η^*) obtenue par rhéométrie rotationnelle est équivalente à la viscosité en cisaillement (η). En effet, la loi de Cox Merz [17] permet cette conversion en suivant l'**Équation B3** :

$$|\eta^*| = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma}=\omega} \quad \text{Équation B3}$$

Avec (η^*) la viscosité complexe en Pa.s, (η) la viscosité en cisaillement en Pa.s, ($\dot{\gamma}$) le taux de cisaillement en s⁻¹ et (ω) la fréquence en rad.s⁻¹.

Le comportement rhéologique des matériaux sur une large fenêtre de taux de cisaillement de 1 à 10000 s⁻¹ est présenté en **Figure B24**.

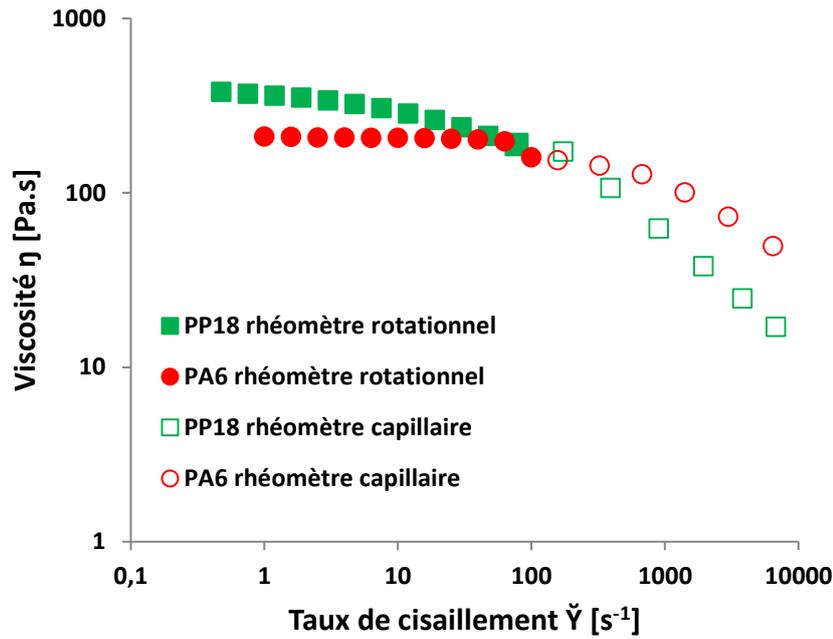


Figure B24 : Combinaison des courbes de viscosité des PP₁₈ (T = 230 °C) et PA6 (T = 240 °C) en fonction du taux de cisaillement

Les viscosités complexes (η^*) et celles obtenues par rhéologie capillaire des PP₁₈ et PA6 en fonction du taux de cisaillement à T = 230 °C et T = 240 °C respectivement sont représentées dans la **Figure B24**. Il est clair que la loi de Cox Merz s'applique aux deux polymères et les matériaux présentent un comportement rhéofluidifiant sur la gamme de taux de cisaillement analysée. En dessous de 1 s⁻¹, le comportement rhéologique des polymères est newtonien. Pour la suite de l'étude, considérons la région de faibles taux de cisaillement pour des valeurs de 0,3 à 100 s⁻¹, valeurs obtenues par rhéométrie rotationnelle. La région des taux de cisaillement élevés correspond aux données de rhéométrie capillaire pour des valeurs supérieures à 100 s⁻¹. D'après la **Figure B24**, le PP₁₈ est plus visqueux que le PA6 aux bas taux de cisaillement et la tendance est inversée pour les taux de cisaillement élevés.

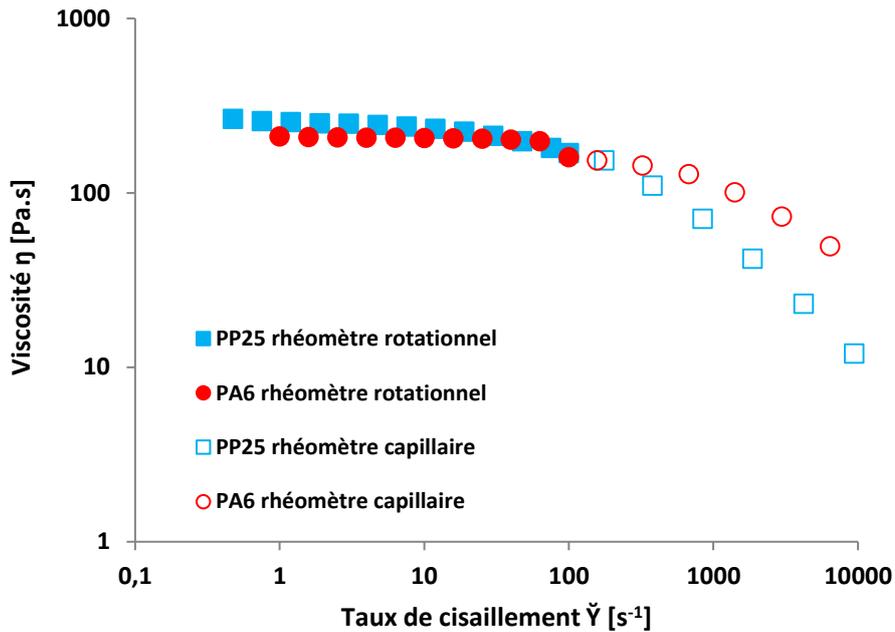


Figure B25 : Combinaison des courbes de viscosité des PP₂₅ (T = 230 °C) et PA6 (T = 240 °C) en fonction du taux de cisaillement

La **Figure B25** présente la comparaison des viscosités obtenues par rhéométrie rotationnelle et capillaire en admettant que la règle de Cox Merz est valable, en fonction du taux de cisaillement pour les matériaux PP₂₅ et PA6 à T = 230 °C et T = 240 °C respectivement. Dans la région de faibles taux de cisaillement, le PP₂₅ est légèrement plus visqueux que le PA6 mais ce dernier devient beaucoup plus visqueux que le PP₂₅ dans la région de hauts taux de cisaillement.

Rappelons que les deux grades de polypropylène (PP₁₈ et PP₂₅) ont été employés afin de faire varier le rapport des viscosités entre le PP et le PA6. L'analyse de la viscosité des matériaux sur une fenêtre large de taux de cisaillement confirme que les polymères présentent un contraste au niveau de leur comportement rhéologique. Comme le montrent les **Figure B24** et **Figure B25**, la seule différence entre les deux associations de matériaux investigués, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6, réside dans le rapport de viscosités plus élevé dans la région de faibles taux de cisaillement pour le couple PP₁₈/PA6. D'après ces données, un phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux serait observé pour les deux associations de polymères avec une déformation plus importante pour le couple PP₁₈/PA6. L'observation microscopique des morphologies des fibres est réalisée pour confirmer l'influence du rapport de viscosités sur la stabilité interfaciale.

3.2 Propriétés morphologiques des fibres bicomposantes

Les associations de matériaux investiguées, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6, ont été mises en œuvre dans les conditions de filage décrites en première partie. La morphologie segmentée est privilégiée car elle permet la diminution en finesse de la fibre bicomposante. Toutefois cette configuration présente 16 interfaces, ce qui rend l'analyse de l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux plus complexe. Ainsi, la morphologie côte-à-côte (une seule interface) servira de modèle et l'analyse des propriétés morphologiques sera moins difficile à réaliser. D'après l'étude bibliographique décrite en première partie de ce chapitre, les structures multiphases peuvent présenter des défauts d'interface comme le phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux. Ces instabilités interfaciales se développent dans la partie finale de la filière où les matériaux s'associent pour former la morphologie bicomposante souhaitée. Ainsi, nous allons présenter dans cette section les observations microscopiques des morphologies côte-à-côte et segmentée en première partie. La corrélation entre ces dernières observations et les propriétés rhéologiques des polymères sera présentée en seconde partie.

3.2.1 Observations microscopiques des morphologies « côte-à-côte »

La différence de viscosité entre les polymères conduit à l'obtention de morphologies déformées et donc instables comme représentée dans la **Figure B26**.

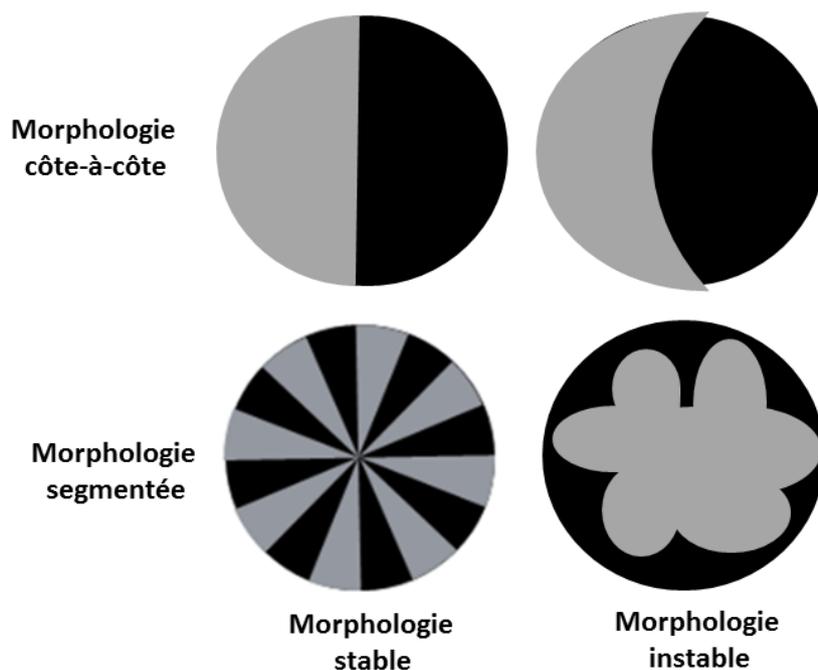


Figure B26 : Schéma représentatif de la déformation des morphologies bicomposantes

La **Figure B27** représente les clichés obtenus au microscope optique des sections de fibres bicomposantes PP₂₅/PA6 (a) et PP₁₈/PA6 (b) respectivement dans les proportions massiques 50/50 (%). Rappelons que pour mieux visualiser l'interface entre les matériaux en présence, un pigment de couleur a été ajouté aux deux PP (composant foncé sur les clichés). De plus, les fibres sont sectionnées à une distance de 30 cm de la sortie de filière et donc aucun étirage n'est imposé.

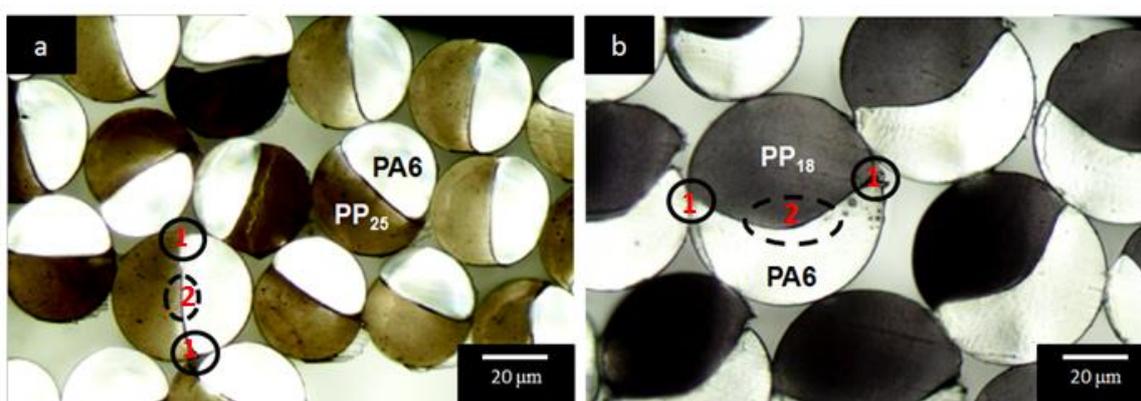


Figure B27 : Clichés microscopiques obtenues au microscope optique des sections des fibres bicomposantes :
PP₂₅/PA6 (a), PP₁₈/PA6 (b)

Les deux associations de polymères étudiées présentent les mêmes composants, le polypropylène et le polyamide, avec une différence au niveau de l'indice de fluidité du PP. D'après la **Figure B27**, il est intéressant de noter que les morphologies sont déformées et présentent des instabilités interfaciales qui diffèrent selon le couple de polymères. Ainsi, la nature chimique des matériaux à mettre en œuvre n'est pas responsable de la déformation de la morphologie d'une fibre bicomposante. L'observation du cliché microscopique de la section de fibre PP₂₅/PA6 (**Figure B27** (a)) montre deux types de déformations. La première notée (1) se manifeste à l'extérieur de la morphologie, représentée par le cercle continu et la seconde désignée par (2) au centre (cercle discontinu). En périphérie, les bords de la morphologie présentent un aspect concave et le PP₂₅ encapsule le PA6. En effet, le PA6 occupe plus de place et tend à pousser le PP₂₅. L'observation du cliché microscopique de l'association PP₁₈/PA6 montre un premier phénomène d'encapsulation du PA6 par le PP₁₈ à l'extérieur de la morphologie et un second où le PA6 encapsule le PP₁₈ au centre. Ainsi, la comparaison des clichés microscopiques des deux associations de polymères étudiées montre une différence nette au centre de la morphologie. La déformation est bien visible pour la fibre PP₁₈/PA6 où le PA6 encapsule le PP₁₈.

3.2.2 Observations microscopiques des morphologies « segmentées »

La mise en œuvre des associations de polymères PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6 a été réalisée *via* la morphologie côte-à-côte à une seule interface dans un premier temps. Nous avons ensuite observé les sections des fibres à morphologie segmentée (16 interfaces) pour visualiser les déformations d'interface. La **Figure B28** représente les clichés obtenus par MEB des sections de fibres bicomposantes segmentées.

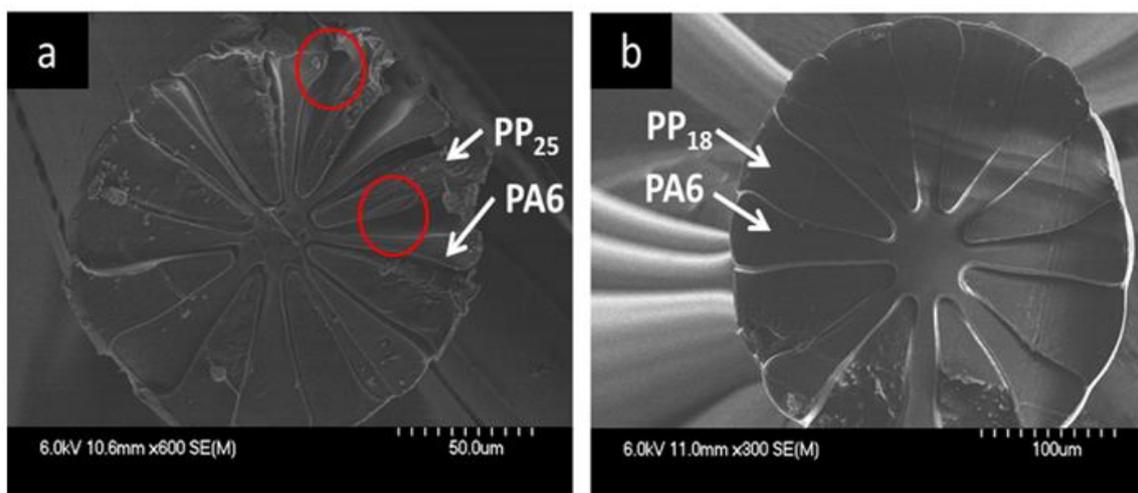


Figure B28: Clichés (MEB) des sections des fibres bicomposantes PP₂₅/PA6 (a) et PP₁₈/PA6 (b)

Le développement d'instabilités à l'interface est visible aux bords et au centre de la morphologie de la fibre bicomposante pour les deux associations de polymères. D'après la **Figure B28** (a), le PP₂₅ encapsule le PA6 à l'extérieur et inversement au sein de la morphologie de la fibre. Les phénomènes d'encapsulation identiques sont observés dans le **Figure B28** (b), cependant la déformation du PP par le PA6 est plus importante au centre de la morphologie.

Notons que les composants de la fibre PP₂₅/PA6 commencent à se séparer contrairement à ceux de la fibre PP₁₈/PA6 comme indiqué sur la **Figure B28** (a) par les cercles rouges. Ainsi, les phénomènes d'encapsulation observés dans un système multicomposant altèrent les propriétés finales du produit. Dans notre cas, le but de l'étude est de sélectionner les matériaux susceptibles d'éviter toute déformation à l'interface pour faciliter une séparation ultérieure.

L'influence du nombre d'interfaces dans la morphologie des fibres a été investiguée par l'observation microscopique des sections de fibres. La morphologie côte-à-côte qui contient une seule interface est déformée en périphérie et au centre de la morphologie. Dans les deux cas étudiés, le polymère PP encapsule le PA6 aux extrémités de la morphologie et à l'intérieur la tendance est inversée avec l'encapsulation du PP par le PA6. Cependant, la seule différence entre les deux associations de matériaux résulte de la déformation plus large au centre de la morphologie de la fibre PP₁₈/PA6. Les phénomènes d'encapsulation observés dans la morphologie côte-à-côte se développent de façon similaire dans la morphologie segmentée

pour les deux couples de polymères. Le même résultat est observé sur le centre de la morphologie de la fibre PP₁₈/PA6 qui présente une déformation plus remarquable.

4 Corrélation entre l'observation microscopique des morphologies des fibres bicomposantes et les propriétés rhéologiques des matériaux polymères

Afin d'étudier l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux polymères sur la stabilité interfaciale des morphologies de fibres bicomposantes, les associations PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6 ont été mises en œuvre dans les mêmes conditions de filage. Les profils de température des deux PP en présence ont été fixés et sont identiques. Les matériaux ont été extrudés dans les proportions massiques identiques (50/50 %). Les courbes d'écoulement établies par rhéométrie rotationnelle et capillaire ont permis de démontrer le contraste des propriétés rhéologiques des matériaux utilisés.

Les défauts d'interface observés dans les morphologies à une interface (côte-à-côte) se manifestent en périphérie de la morphologie où les taux de cisaillement sont les plus élevés et au centre de la morphologie où le phénomène d'encapsulation est inversé. Cette observation est attribuée à la distribution discontinue du champ de vitesse de cisaillement dans la filière comme illustré dans la **Figure B29** [19]. Ce résultat est en accord avec ceux de Huang *et al.*[18] qui attribuent le développement d'instabilités interfaciales dans un produit multicouches à la non uniformité du taux de cisaillement dans la structure. Ainsi la présence d'une différence de viscosité entre les polymères favorise la tendance du matériau le moins visqueux à migrer vers les zones de l'écoulement à fort taux de cisaillement de façon à minimiser la dissipation d'énergie cinétique due à la viscosité [20] Pour une géométrie de filière dont le rapport L/D est égal à 4 [14], le premier régime d'encapsulation opère aux temps courts. En effet un gradient de pression localisé se développe au voisinage de l'interface qui conduit à des perturbations à l'interface et le polymère le moins visqueux encapsule le polymère le plus visqueux. Ceci s'explique par le fait que la pression développée dans la région la plus visqueuse soit plus élevée que celle de la zone à plus faible viscosité.

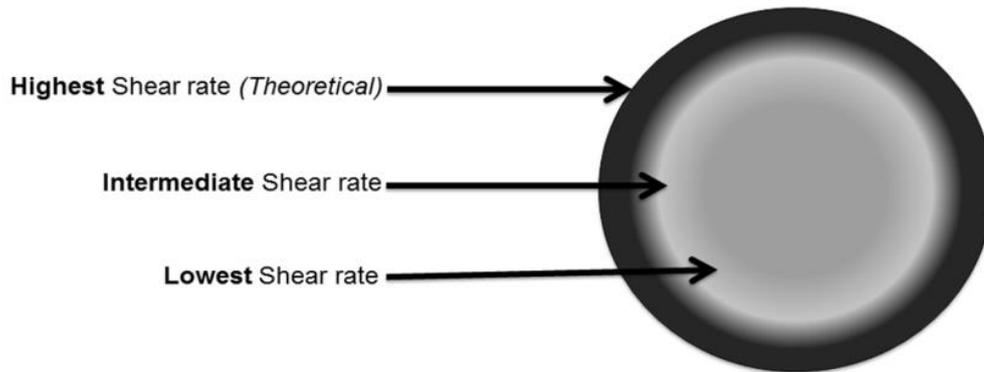


Figure B29: Evolution du taux de cisaillement dans la morphologie [19]

Après avoir mis en évidence le développement des instabilités interfaciales en périphérie et au centre de la morphologie des fibres bicomposantes, la différence observée dans la déformation au centre de la morphologie entre les deux associations de polymères reste à expliquer. Rappelons que la différence entre les deux associations étudiées réside dans le rapport des viscosités plus élevé pour le couple PP₁₈/PA6 comme représenté dans la **Figure B30**.

Les matériaux PP et PA6 sont incompatibles et la diffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface séparant les composants est réduite. Cependant, les enchevêtrements existants au voisinage de l'interface permettent d'éviter le glissement d'un polymère sur l'autre. Ceci se traduit par un rapport des viscosités entre les polymères proche de 1 pour éviter toute déformation de l'interface. Ainsi, comme le rapport des viscosités est élevé dans le cas de la fibre PP₁₈/PA6 contrairement à celui de la fibre PP₂₅/PA6, l'interface est plus déformée au centre de la morphologie comme représenté dans la **Figure B31**.

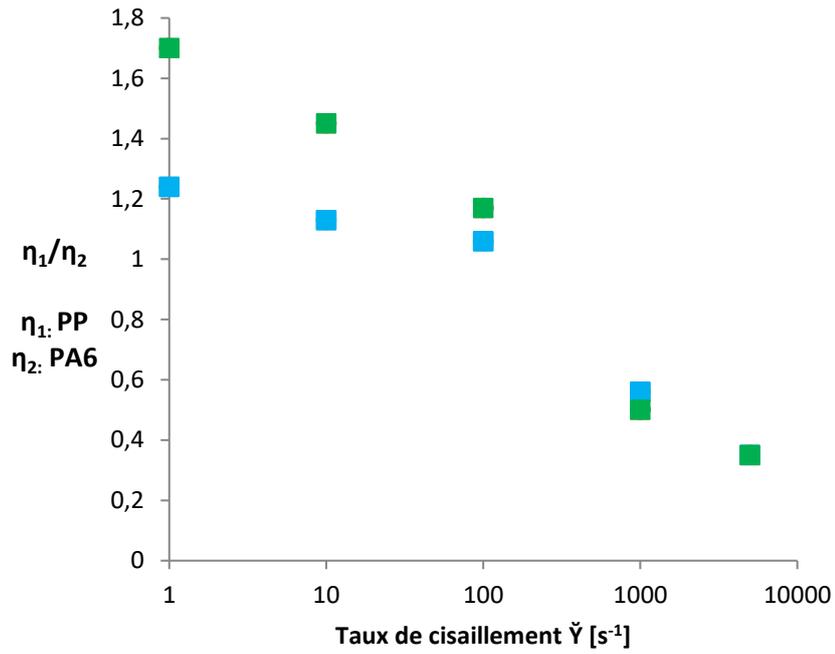


Figure B30: Evolution du rapport des viscosités entre le PP et le PA6 sur toute la fenêtre de cisaillement analysée : (■ PP₁₈/PA₆ et ■ PP₂₅/PA₆)

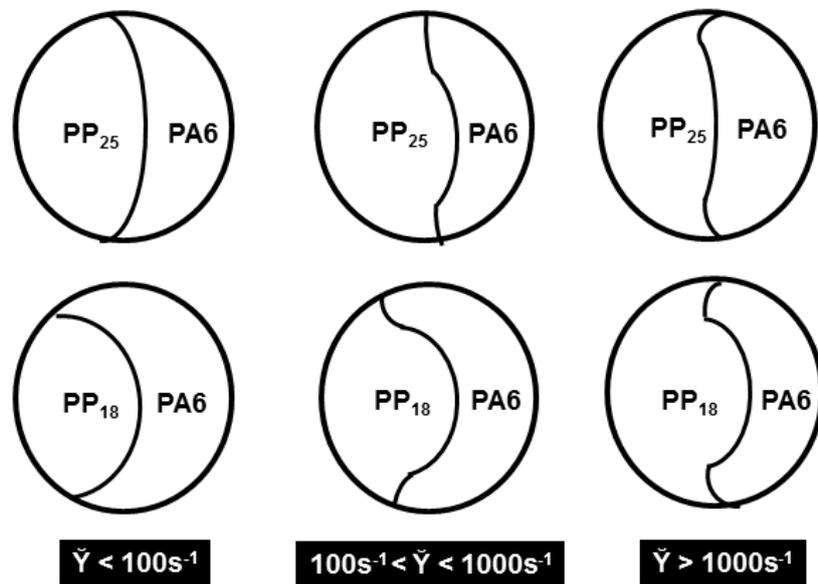


Figure B31: Evolution du rapport des viscosités entre le PP et le PA6 sur toute la fenêtre de cisaillement analysée : (■ PP₁₈/PA₆ et ■ PP₂₅/PA₆)

L'énergie disponible due à la différence de viscosité permet à l'instabilité interfaciale de croître et le polymère le moins visqueux encapsule le polymère le plus visqueux. Les déformations d'interface observées dans les deux morphologies, côte-à-côte et segmentée, pour les deux associations de polymères, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6, sont attribuées à la différence de viscosité entre les matériaux. Cette dernière est à prendre en compte sur une large fenêtre de taux de cisaillement car la différence de vitesse d'écoulement entre les polymères entraîne une distribution discontinue du champ de cisaillement dans la morphologie [21]. De plus, les PP₂₅ et PP₁₈ sont plus visqueux que le PA6 dans la région des bas taux de cisaillement et la tendance est inversée aux hauts taux de cisaillement. Ainsi, les instabilités interfaciales observées pour les deux associations de polymères corroborent les résultats de Southern *et al.* [12] qui avaient mis en évidence l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux sur une large fenêtre de taux de cisaillement.

Comme démontré dans le cas de systèmes (films) à plus de 2 couches [1], quel que soit le nombre de couches et donc le nombre d'interfaces dans la morphologie, les instabilités interfaciales se développent dans les mêmes conditions que dans une configuration bicouche. En effet, le taux de cisaillement imposé par la géométrie de filière et le débit total sont inchangés et les propriétés rhéologiques des matériaux en présence dépendent de ces paramètres. Ainsi, la corrélation entre les viscosités des matériaux et l'observation des sections en sortie de filière est valable quelle que soit la configuration initiale de la morphologie de la fibre bicomposante.

5 Conclusion

Plusieurs auteurs ont avancé l'hypothèse d'une stabilité de l'écoulement attribuée à un mécanisme énergétique. En effet, le mélange à l'interface due à la compatibilité des polymères consomme une part de l'énergie nécessaire à la croissance des ondes responsables de la déformation de l'interface séparant les matériaux et l'écoulement est donc plus stable. Ainsi, l'interface entre les polymères est plus stable quand les matériaux sont compatibles et l'interdiffusion est favorisée à l'interface.

Cependant pour des matériaux incompatibles, le rapport des viscosités entre les polymères est le paramètre prédominant qui permet d'assurer une stabilité interfaciale. En effet, plus le rapport des viscosités est important et plus le développement d'instabilité est remarquable, ce qui altère les propriétés finales des produits multicouches.

Notre étude consistait à étudier l'influence du rapport des viscosités entre des matériaux incompatibles sur la morphologie des fibres bicomposantes. En effet, aucune littérature ne décrit l'apparition des instabilités interfaciales dans le procédé de filage multicomposant qui impose un taux de cisaillement élevé.

L'évaluation de la stabilité a été réalisée *via* deux associations de polymères, PP₁₈/PA6 et PP₂₅/PA6, dont seul le rapport des viscosités aux bas taux de cisaillement différait. Dans les conditions de mise en œuvre, le taux de cisaillement atteignait une valeur de 3000 s⁻¹, la viscosité des matériaux a été déterminée par rhéométrie capillaire et les deux couples de polymères investigués ne présentaient pas de différence dans leurs propriétés rhéologiques. Cependant les deux PP étaient moins visqueux que le PA6 et inversement pour des valeurs de de taux de cisaillement plus faibles. Cette différence de comportement rhéologique conduit au phénomène d'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux en périphérie (région de forts taux de cisaillement) mais également au centre de la morphologie (région de bas taux de cisaillement).

Ainsi dans le cas de la fibre PP₁₈/PA6, au centre de la morphologie, l'onde créée par le déséquilibre des pressions reçoit de l'énergie due au déséquilibre des contraintes de cisaillement ce qui a pour conséquence la croissance de l'onde et la déformation de l'interface. Pour la fibre PP₂₅/PA6, le rapport des viscosités étant moins élevé, moins d'énergie est disponible à la croissance de l'onde responsable de la déformation de l'interface.

Les instabilités interfaciales observées en périphérie et au centre de la morphologie de fibre se développent quelle que soit la configuration initiale de la fibre bicomposante, soit côte-à-côte ou segmentée. Ainsi, l'étude expérimentale a permis de mettre en évidence l'importance du rapport des viscosités entre les matériaux à prendre en compte sur une large fenêtre de taux de cisaillement.

La réduction de la différence de viscosité entre les polymères permet l'obtention d'une morphologie de fibre à interface stable, ce qui permettra de ne pas altérer la séparation ultérieure des composants de la fibre. Cependant afin de faciliter la fracturation de la fibre bicomposante en vue de l'obtention de fibres fines, l'adhésion entre les polymères est un paramètre pertinent à investiguer et fera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] C.D.Han, Multiphase flow in polymer processing, 1981, Academic Press, New York
- [2] K.Lamnawar, H.Zhang, A.Maazouz, State of the art in co-extrusion of multilayer polymers: experimental and fundamental approaches, 2013, wiley library, Encyclopedia of Polymer Science and Technology
- [3] H.Ganpule, B.Khomami, An investigation of interfacial instabilities in the superposed channel flow of viscoelastic fluids, Journal of Non-Newtonian Fluid Mech., 1999, Vol 81, 27-69
- [4] R.Valette, P.Laure, Y.Demay, J.F.Agassant, Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers, Journal of Non-Newtonian Fluid Mech., 2004, Vol 121, 41-53
- [5] K.Lamnawar, M.Bousmina, A.Maazouz, 2D Encapsulation in Multiphase Polymers: Role of Viscoelastic, Geometrical and Interfacial Properties, Macromolecules, 2012, Vol 45 (1), 441-454
- [6] H.G.Zhang, K.Lamnawar, A.Maazouz, Role of the Interphase in the Interfacial Flow Stability in Coextrusion of Compatible Multilayered Polymers, Key Engineering Materials, 2013, Vol 554-557, 1738-1750
- [7] Schrenk W J, Bradley N L, Alfrey, T Maack, Interfacial Flow Instability in Multilayer Coextrusion, Polymer Engineering and Science, 1978, Vol 18, Issue 8
- [8] C.D.Han, A study of bicomponent coextrusion of molten polymers, Journal of Applied Polymer Science, 1973, Vol 17, 1289-1303
- [9] R.Valette, P.Laure, Y.Demay, J.F.Agassant, Investigation of the interfacial instabilities in the coextrusion flow of polyethylene and polystyrene, Int.Polym.Process, 2003, Vol 18, 171-179
- [10] D.Borzacchiello, E.Lerliche, B.Blottière, J.Guillet, On the mechanism of viscoelastic encapsulation of fluid layers in polymer coextrusion, Journal of Rheology, 2014, Vol 58, 493
- [11] Jr.A.E.Everage, Theory of stratified bicomponent flow of polymer melts.ii.interface motion in transient flow, Transactions of the Society of Rheology, 1975, Vol 19, 509-522
- [12] J.H.Southern, R.L.Ballman, Additional observations on stratified bicomponent flow of polymer melts in a tube, Journal.Polymer Science, 1975, Vol 13, 863-869

- [13] J.Dooley, L.Rudolph, Viscous and elastic effects in polymer coextrusion, Journal of Plastic film and sheeting, 2003, Vol 19
- [14] W.H.Hills, U.S.Patent No.5,162,074, November 10, 1992
- [15] M.Helmut, F.R.Schwarzl, Chapter: Shear rheology, 2014, Deformation and Flow of Polymeric materials
- [16] E.B.Bagley, End corrections in the capillary flow of polyethylene, Journal of Applied Physics, 1957, Vol 28, 624-627
- [17] W.P.Cox, E.H.Merz, Correlation of dynamic and steady flow viscosities, Journal of Polymer Science, 1958, Vol 27, 619-622
- [18] R.Huang, J.Silva, B.A.Huntington, J.Patz, R.Andrade, P.J.Harris, K.Yin, M.Cox, R.T.Bonnecaze, J.M.Maia (2015). Co-Extrusion Layer Multiplication of Rheologically Mismatched Polymers: A Novel Processing Route, International Polymer Processing, 2015, Vol 30, No. 3, 317-330.
- [19] J.R.Wagner, Polymer selection for coextrusion, Extrusion Guide Handbook, 2014, 477-486
- [20] A.Karagiannis, H.Mavridis, A.N.Hrymak, J.Vlachopoulos, Interface determination in bicomponent extrusion, Polymer Engineering and Science, 1988, Vol 28, 982-98
- [21] E.Ayad, A.Cayla, F.Rault, A.Gonthier, C.Campagne, and E.Devaux, Effect of Viscosity Ratio of Two Immiscible Polymers on Morphology in Bicomponent Melt Spinning Fibers, Advances in Polymer Technology, 2016, doi:10.1002/adv.2177

Chapitre C

CHAPITRE C. Influence du placement des polymères dans la fibre bicomposante pour la séparation ultérieure des matériaux

1	État de l'art sur la cohésion des matériaux à l'interface entre deux polymères	117
1.1	<i>Généralités sur la structure des polymères semi-cristallins</i>	118
1.1.1	Structure des polymères semi-cristallins	118
1.1.2	Propriétés viscoélastiques	120
1.1.3	Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins	121
1.2	<i>Propriétés mécaniques et viscoélastiques des polymères associés dans un produit multicouche</i>	123
1.2.1	Définition de l'interface polymère/polymère dans un produit multicouche	123
1.2.2	Influence de l'interface polymère/polymère sur les propriétés mécaniques d'un produit multicouche.....	125
1.2.3	Propriétés mécaniques des fibres multicomposantes	126
1.2.4	Estimation des propriétés mécaniques : application de la loi des mélanges (ROM) 131	
1.2.5	Influence de l'interface polymère/polymère sur les propriétés viscoélastiques d'un produit multicouche	133
1.3	<i>Conclusion</i>	135
2	Méthodes expérimentales	137
2.1	<i>Matériaux utilisés</i>	137
2.2	<i>Mise en œuvre des filaments bicomposants</i>	138
2.3	<i>Techniques de caractérisation</i>	139
2.3.1	Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	139
2.3.2	Propriétés viscoélastiques	141
2.3.3	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	143
3	Résultats et discussion.....	144
3.1	<i>Propriétés des fibres à morphologie cœur/gaine (une interface)</i>	144
3.1.1	Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	144
3.1.2	Propriétés viscoélastiques	148
3.1.3	Propriétés morphologiques.....	151
3.1.4	Conclusions	152
3.2	<i>Propriétés des fibres à morphologie îles-en-mer (37 interfaces)</i>	153

3.2.1	Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	153
3.2.2	Propriétés viscoélastiques	156
3.2.3	Propriétés morphologiques.....	158
3.2.4	Conclusions	159
4	Conclusion.....	159
	Références bibliographiques	162

CHAPITRE C. Influence du placement des polymères dans la fibre bicomposante pour la séparation ultérieure des matériaux

Préambule

Dans cette partie, seront présentés les concepts utiles à l'objectif général de notre étude : faciliter la séparation des polymères en présence au niveau de leur zone interfaciale. Nous nous intéressons ainsi aux propriétés mécaniques qui découlent de l'arrangement relatif des différents polymères au niveau de leur interface.

La première partie sera consacrée à un état de l'art sur les propriétés mécaniques d'un produit multicouches. Les mécanismes de séparation des couches en lien avec les propriétés macroscopiques seront décrits. Nous nous baserons sur deux modèles théoriques qui permettront la prévision des propriétés mécaniques de fibres bicomposantes. Dans une seconde partie, l'étude expérimentale sera décrite en évaluant les propriétés mécaniques réelles des fibres bicomposantes étudiées. Les résultats expérimentaux seront comparés aux modèles théoriques basés sur l'adhésion entre les polymères dans un système multicouches.

1 État de l'art sur la cohésion des matériaux à l'interface entre deux polymères

Dans le procédé de filage multicomposant, les matériaux polymères sont associés suivant différentes morphologies selon l'application voulue. Dans un tel système, les polymères sont séparés par une zone interfaciale dont l'épaisseur varie selon les propriétés physicochimiques des matériaux. Par définition, une interface est la zone qui sépare les composants d'un produit multicouche. Ainsi, cette région joue un rôle important dans le contrôle des propriétés globales de la fibre bicomposante. Selon l'application recherchée, les propriétés mécaniques de la fibre bicomposante dépendent principalement de la zone interfaciale séparant les

matériaux. L'optimisation des propriétés mécaniques des matériaux multicouches réside dans la maîtrise de l'interface où se produit le transfert de charge d'un composant à l'autre. Cependant, les propriétés mécaniques des matériaux dépendent principalement des défauts de structure tels que la présence de cavités à l'interface des composants ou la fissuration de cette zone qui en se propageant conduit à la dégradation des propriétés mécaniques recherchées. Ainsi, la rupture des matériaux soumis à des contraintes a fait l'objet de nombreux travaux de recherches afin d'évaluer le renforcement mécanique d'un produit multicouche.

1.1 Généralités sur la structure des polymères semi-cristallins

Avant toute discussion sur les propriétés mécaniques d'un produit multicouche ou multiphase constitué de deux polymères, nous rappelons dans cette section les généralités sur la structure des polymères utiles à la compréhension des propriétés mécaniques des produits multicouches.

1.1.1 Structure des polymères semi-cristallins

Plusieurs paramètres structuraux caractérisent les polymères semi-cristallins [1]:

- les macromolécules caractérisées par leurs différentes masses molaires moyennes en poids et en nombre
- la structure cristalline qui comprend des zones organisées et des zones amorphes

À l'état fondu, les chaînes macromoléculaires adoptent une forme de pelote. La chaîne tend ainsi à se replier sur elle-même pour former cette pelote statistique de façon à minimiser son entropie. Le volume occupé par la chaîne est défini par le rayon de giration R_g de la pelote statistique [1,2]. La **Figure C1** représente la structure semi-cristalline typique d'un polymère. Les forces d'interactions intermoléculaires dans le polymère sont de type Van Der Waals ou liaison hydrogène selon la polarité des polymères. L'interpénétration des chaînes à l'état fondu conduit à des phénomènes d'enchevêtrement qui assurent la cohésion du polymère.

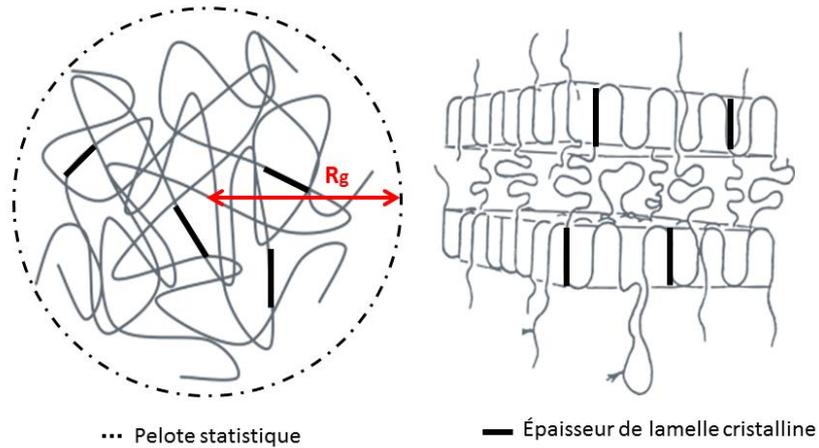


Figure C1 : Structure d'un polymère semi-cristallin [2]

La structure des polymères semi-cristallins est très complexe, ce qui rend la compréhension des mécanismes de déformation plus difficile. En effet, la structure du matériau est observée à différentes échelles comme décrit à la **Figure C2**. Nous nous intéresserons par la suite seulement au comportement mécanique des matériaux, soit uniquement à l'échelle macroscopique des phénomènes de déformation.

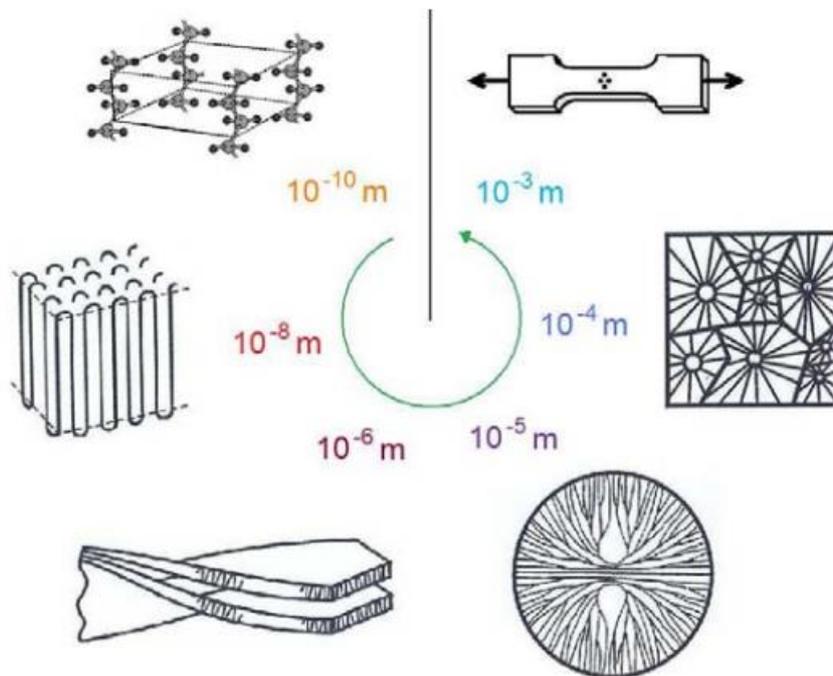


Figure C2 : Schéma illustrant les échelles d'observation de la structure des polymères semi-cristallins [2]

1.1.2 Propriétés viscoélastiques

Outre la structure physique, le comportement viscoélastique est propre à chaque polymère. En effet, quand un matériau est sollicité, il tend à revenir à l'équilibre avec une cinétique spécifique. Ce phénomène est attribué à la relaxation du polymère [3].

Les relaxations sont dues aux mouvements moléculaires résultants de l'agitation thermique. Le phénomène de relaxation est mis en évidence par spectrométrie mécanique qui consiste à évaluer le lien entre la mobilité moléculaire et l'état microstructural du polymère. Trois types de mouvements moléculaires peuvent ainsi être mis en évidence :

- La relaxation principale α associée à la transition vitreuse. Elle correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. L'apport d'énergie thermique engendre des ruptures de liaisons physiques et les chaînes macromoléculaires acquièrent des degrés de liberté supplémentaires.
- Les relaxations secondaires β et γ reflètent l'existence de mobilités moléculaires localisées de segments courts de chaînes

Ces mouvements moléculaires sont étudiés sous l'effet d'une sollicitation mécanique où la déformation en-dessous de la température de transition vitreuse va provoquer un changement microstructural du matériau. Ainsi, la mise en évidence de ce changement se fait par le suivi de l'évolution du comportement viscoélastique en fonction de la température. Les transitions correspondant aux relaxations sont caractérisées par des pics de dissipation. Le principe de la caractérisation par spectrométrie mécanique sera décrit dans la suite du manuscrit.

1.1.3 Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

1.1.3.1 Déformation microscopique des polymères semi-cristallins

Afin d'aborder le comportement mécanique des polymères semi-cristallins, le mécanisme de déformation microstructural responsable de la transformation macroscopique observée lors d'une sollicitation mécanique, est brièvement introduit.

À l'état fondu, les macromolécules sont dans un état désordonné qui correspond à un état amorphe. En les refroidissant, les polymères adoptent une structure semi-cristalline où les zones amorphes et cristallines sont en étroite connexion. Un polymère semi-cristallin est constitué d'une phase amorphe qui est plus sensible au fluage que la partie cristalline. Ainsi, aux faibles déformations, la partie amorphe se déforme en premier. Dans cette région, les mécanismes de déformation sont décrits dans la **Figure C3**. Le glissement interlamellaire peut se produire de façon réversible, mais les lamelles peuvent aussi se séparer ou encore subir une rotation [4].

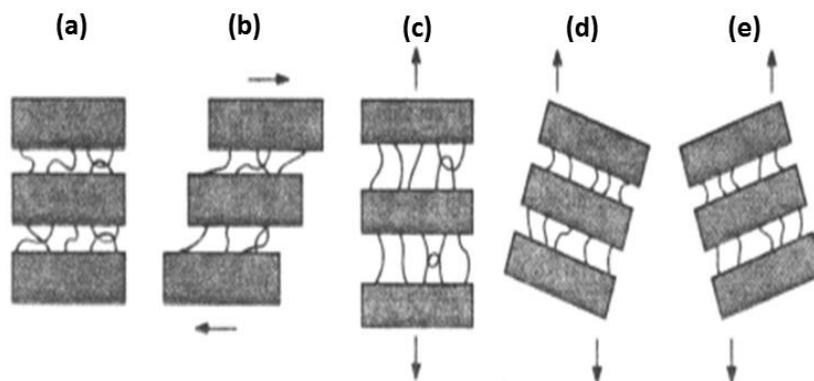


Figure C3 : Mécanismes de déformation interlamellaire dans la phase amorphe [5] :
(a) Lamelles non déformées (b) Cisaillement des lamelles (c) Séparation des lamelles (d) et (e) Rotation des lamelles

Aux grandes déformations, la morphologie lamellaire se transforme en morphologie fibrillaire. Ainsi, ce processus de déformation tend à engendrer une orientation de la structure dans l'axe de sollicitation. La **Figure C4** illustre le mécanisme de déformation proposé par Shultz [4].

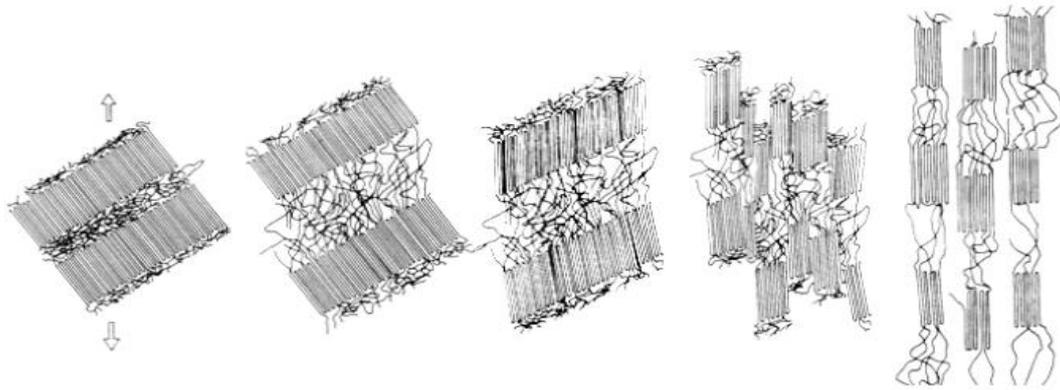


Figure C4 : Mécanisme de transformation de la structure semi cristalline : Passage de la morphologie lamellaire à la morphologie fibrillaire [4]

1.1.3.2 Déformation macroscopique des polymères semi-cristallins

Le mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins décrit précédemment s’observe à l’échelle macroscopique par le suivi du comportement mécanique en traction uniaxiale. L’évolution de la force est suivie en fonction de la déformation et différentes régions sont mises en évidence comme démontré dans la **Figure C5**. Ainsi, la déformation plastique du polymère se manifeste par l’apparition d’une striction qui correspond à une instabilité avec des déformations localisées.

Une fois le défaut créé au sein du matériau, la concentration des contraintes développées autour de ce dernier engendre la propagation de l’instabilité qui conduit à la transformation de la structure du polymère qui passe à une morphologie fibrillaire (**Figure C5 (a)**) [4,5].

La striction se propage avec un durcissement du matériau. Après la striction, les fibrilles continuent à se déformer et les macromolécules s’étirent de plus en plus suivant l’axe de traction jusqu’à la rupture.

La rupture du matériau correspond donc à la phase ultime de déformation de la structure du polymère qui intervient principalement dans la phase amorphe. Les fibrilles sont rompues soit par désenchevêtrement, soit par scission.

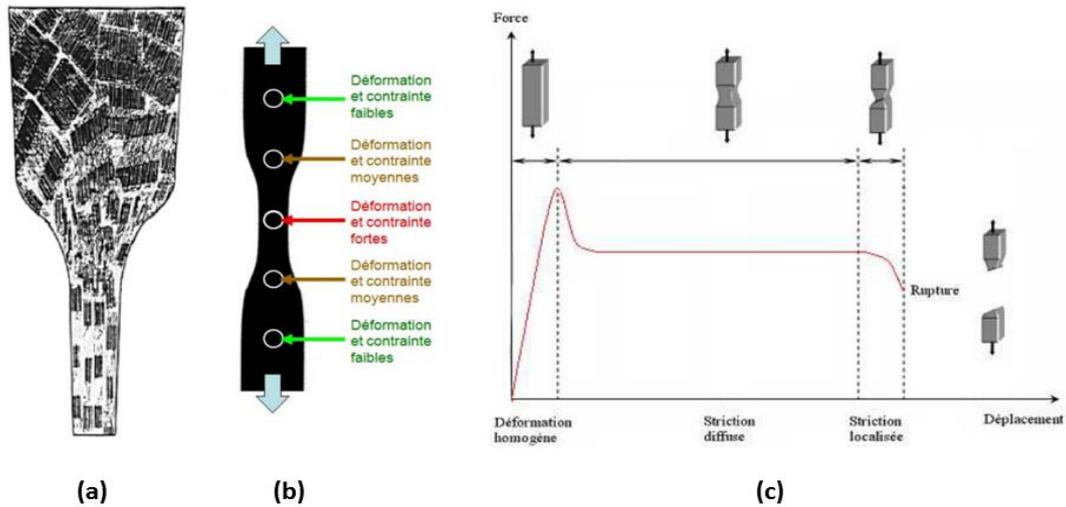


Figure C5 : Description du comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin
 (a) Déformation de la morphologie cristalline durant la striction (b) Niveaux de déformation lors d'un test mécanique (c) évolution de la force de traction et de l'aspect de l'éprouvette en fonction de l'allongement [4,5]

1.2 Propriétés mécaniques et viscoélastiques des polymères associés dans un produit multicouche

1.2.1 Définition de l'interface polymère/polymère dans un produit multicouche

Après avoir développé quelques concepts utiles à la compréhension des propriétés mécaniques d'un matériau polymère, nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés mécaniques d'un matériau constitué de deux polymères en contact. Rappelons que le but de l'étude présentée dans ce chapitre est de sélectionner les matériaux polymères selon leur position dans une morphologie bicomposante en vue de leur séparation ultérieure. Ainsi, l'étude permettra de comprendre quels sont les paramètres intrinsèques de ces polymères facilitant la séparation.

La cohésion d'un produit multicouche est assurée dans la zone interfaciale séparant les composants.

À l'échelle moléculaire, les forces de Van Der Waals sont à la base de la cohésion entre les phases. A l'échelle macromoléculaire, l'association de deux matériaux immiscibles se fait par des enchevêtrements physiques. Ainsi, lorsque deux polymères sont en contact à une

température supérieure à leur température de transition vitreuse, les chaînes macromoléculaires diffusent à travers l'interface comme illustré dans la **Figure C6** [6].

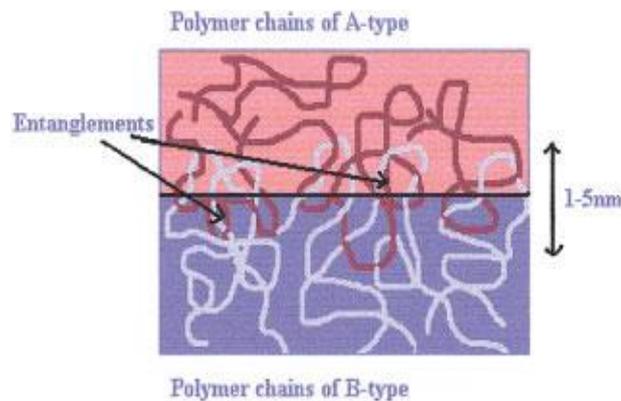


Figure C6 : Phénomène de diffusion à l'interface polymère A/polymère B [6]

L'épaisseur de la zone interfaciale peut être déterminée théoriquement par la prise en compte de la thermodynamique des matériaux polymères. En effet, comme la plupart des polymères ne sont pas miscibles, le second principe de la thermodynamique stipule que l'état de miscibilité est gouverné par l'enthalpie libre de mélange ΔG_m [7]. La théorie de Flory Huggins permet de prendre en compte l'état de miscibilité entre les polymères A et B en considérant les possibilités de répartition des polymères constitués de N molécules dans un réseau tridimensionnel. L'enthalpie libre de mélange ΔG_m s'écrit alors selon l'**Équation C1** :

$$\frac{\Delta G_m}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad \text{Équation C1}$$

Avec ΔG_m l'enthalpie libre de mélange, k_B la constante de Boltzmann, T la température, ϕ la fraction volumique du polymère, N le nombre moyen d'unités monomères, χ_{AB} le paramètre de Flory Huggins.

Ainsi, le paramètre de Flory Huggins χ_{AB} permet de tenir compte des interactions entre les polymères A et B dans la région interfaciale. L'épaisseur de l'interface peut être définie par l'**Équation C2** [8]:

$$\omega = \frac{a}{\sqrt{c\chi}} \frac{1}{\sqrt{1 - 2\ln 2} \left(\frac{1}{\chi_{AB} N_A} + \frac{1}{\chi_{AB} N_B} \right)}$$
Équation C2

Avec ω l'épaisseur de l'interface, a la longueur du segment de chaîne, c une constante dont la valeur varie selon que l'interface se situe dans la limite de ségrégation faible ou forte.

Cependant, l'accès à cette donnée reste très limité et nécessite une technique spécifique d'analyse telle que la réflectivité des neutrons qui met en évidence le changement d'indice de réfraction à travers une interface [9].

1.2.2 Influence de l'interface polymère/polymère sur les propriétés mécaniques d'un produit multicouche

Schach *et al.* [10] ont pu relier les valeurs des paramètres de Flory Huggins χ à l'énergie d'adhésion entre deux polymères incompatibles. Notons que le terme « incompatibles » est employé dans la littérature pour des « matériaux qui ne se mélangent pas à l'état fondu et qui peuvent se séparer l'un de l'autre à l'état solide après avoir été coextrudés » [11]. Les auteurs ont constaté que le renforcement mécanique de l'interface variait avec le degré d'interpénétration des polymères à l'interface séparant les deux matériaux. En effet, pour des valeurs du paramètre d'interaction χ faibles, la contrainte à rupture du matériau est élevée, contrairement à ceux dont les valeurs de paramètre de Flory Huggins χ sont faibles. Ainsi, pour des polymères incompatibles, la zone interfaciale gouverne les propriétés mécaniques finales du matériau. Ce résultat est confirmé par la simulation numérique de Ge *et al.*[12] qui consiste à évaluer la force de rupture entre deux matériaux faiblement compatibles à incompatibles en fonction de l'interface les séparant. Les auteurs ont montré que la faible réponse mécanique des matériaux immiscibles est liée à une densité d'enchevêtrements faible à l'interface.

Ainsi, la cohésion entre les polymères au sein d'un système multicouche est évaluée en fonction des propriétés mécaniques du matériau. Cette approche est largement utilisée dans les procédés qui permettent l'association des propriétés des polymères tels que la fabrication

des matériaux composites ou encore des filaments multicomposants. Nous allons par la suite nous intéresser aux études sur l'association des polymères dans le procédé de filage multicomposant avant d'introduire un modèle utile à la prédiction des propriétés mécaniques d'un produit multicouche.

1.2.3 Propriétés mécaniques des fibres multicomposantes

L'association de matériaux polymères dans une structure fine telle qu'une fibre permet de conférer des propriétés spécifiques à des matériaux. Les fibres peuvent être utilisées en tant que renfort dans les matériaux composites et doivent posséder une bonne résistance à la traction afin de reprendre l'essentiel des efforts mécaniques. Dasedemir *et al.* [13] ont étudié les propriétés mécaniques de matériaux composites à base de plusieurs polymères associés dans une morphologie cœur/gaine : PET/PE, PA6/PE, PA6/PP et PP/PE. Le test de délaminage ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam) permet d'évaluer la rupture de l'interface entre deux matériaux. Ainsi, les auteurs ont pu faire une corrélation entre les valeurs de paramètre de Flory Huggins et l'énergie associée G_c donnée par l'Équation C3 suivante :

$$G_c = \frac{3\Delta^2 E_1 h_1^3 E_2 h_2^3}{8\alpha^4} \times \frac{E_1 h_1^3 C_2^2 + E_2 h_2^3 C_1^2}{(E_1 h_1^3 C_2^3 + E_2 h_2^3 C_1^3)^2} \quad \text{Équation C3}$$

Avec G_c l'énergie de rupture, E le module d'Young, h l'épaisseur de la couche, C la complaisance du matériau, et a la longueur de la fissure.

Pour chaque association de polymères dont la valeur du paramètre d'interaction est renseignée entre parenthèses, soit PA6/PP (0,523), PA6/PE (0,256) et PP/PE (0,014), l'énergie G_c correspondante augmente avec la diminution du paramètre de Flory Huggins χ et prend les valeurs de 2,15 J.m⁻² (PA6/PP), 4,03 J.m⁻² (PA6/PE) et 50,6 J.m⁻² (PP/PE). L'observation des sections de fibres des associations étudiées confirme l'évolution de l'énergie de rupture des

différentes associations. La **Figure C7** montre ainsi les clichés microscopiques de différents couples de polymères. L'interface séparant les composants est plus délimitée et plus visible pour les fibres dont les polymères n'ont pas d'affinité. Cette observation est en bon accord avec l'évolution de l'énergie de rupture G_c et le paramètre de Flory Huggins χ . Plus ce dernier est élevé, plus l'énergie de rupture est faible. Ainsi, la séparation des composants de la fibre est facilitée pour un couple de polymères dont le paramètre d'interaction χ est élevé. Les polymères sont donc choisis selon cette valeur du paramètre de Flory Huggins pour les associer dans une configuration cœur/gaine. Cependant, la structure offre deux possibilités de positionnement des polymères, soit en cœur soit en gaine. Houis *et al.* [14] ont étudié l'influence du placement des matériaux PET et PPS dans la morphologie. Les propriétés morphologiques des fibres $\text{PET}_{\text{cœur}}\text{PPS}_{\text{gaine}}$ et $\text{PPS}_{\text{cœur}}\text{PET}_{\text{gaine}}$ ont été observées en fonction des polymères seuls pour des proportions massiques égales à 50/50 (%). Les clichés microscopiques associés sont présentés dans la **Figure C8**. Dans les mêmes proportions massiques, les polymères sont distribués différemment selon leur placement dans la morphologie cœur/gaine.

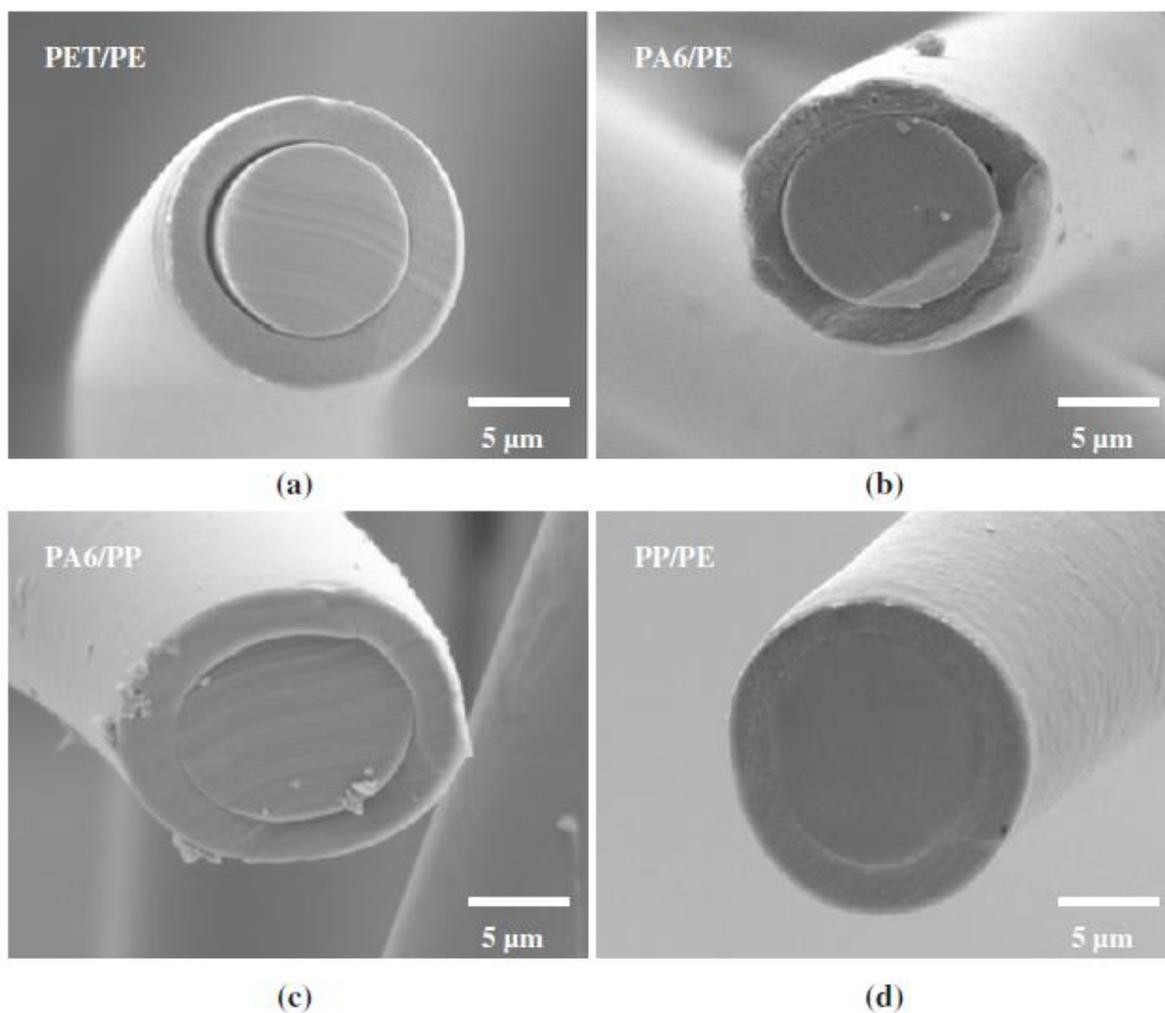


Figure C7 : Influence de différentes associations de polymères sur la morphologie cœur/gaine [13]

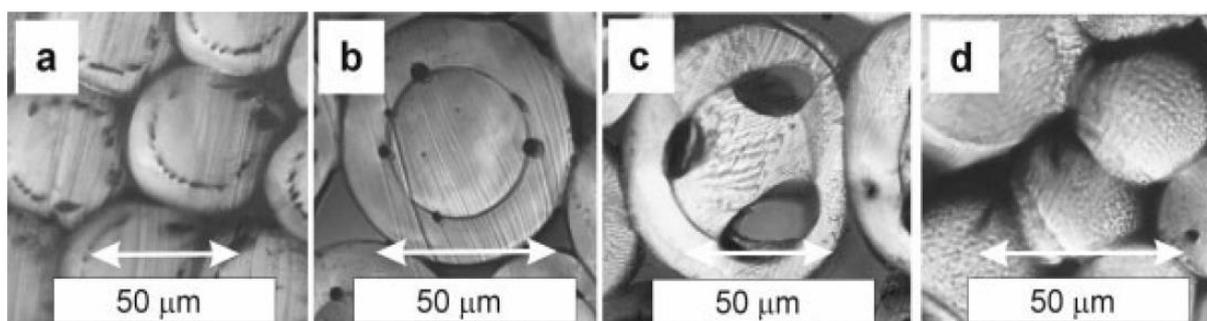


Figure C8 : Influence du placement des polymères PET et PPS sur la morphologie cœur/gaine [14] (a) PPS seul, (b) PPS_{coeur}/PET_{gaine}, (c) PET_{coeur}/PPS_{gaine}, (d) PET seul

La différence de morphologie suivant le placement des matériaux est attribuée à la différence de propriétés thermiques entre les polymères. En effet, la température de fusion du PPS est de 280 °C et celle du PET de 256 °C ; la transition thermique associée à la cristallisation du PPS est plus élevée que celle du PET. Le PPS va donc cristalliser le premier et se rétracter, créant des interactions physiques différentes avec le PET selon leur positionnement relatif. La mobilité des chaînes est donc réduite et la cohésion des matériaux par interpénétration l'est également. De plus, la présence de vide à l'interface de la fibre PET_{coeur}PPS_{gaine} est expliquée par la différence de coefficient d'expansion thermique entre les polymères, le PPS possédant un coefficient plus important ($70.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que celui du PET ($40.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [14].

Les travaux d'Arvidson *et al.* [15] restent dans le même esprit que ceux d'Houis *et al.* [14] et consistent à étudier l'influence du placement des matériaux PP et PLA dans une morphologie cœur/gaine dans des proportions massiques identiques. Une corrélation a été faite entre les propriétés mécaniques des fibres et leurs sections observées en microscopie électronique à balayage. La **Figure C9** représente l'évolution du comportement mécanique des fibres PP_{coeur}PLA_{gaine} et PLA_{coeur}PP_{gaine}. Il apparaît clairement que les propriétés mécaniques de la fibre PP_{coeur}PLA_{gaine} sont affaiblies à cause de la présence du PLA en gaine, et la formation d'une striction qui se propage mène à la rupture prématurée de la fibre. Le PLA cristallisant avant le PP, ce phénomène conduit à la formation de cavités à l'interface des composants comme le montre la **Figure C10**. La zone de cavité interfaciale est donc plus large dans le cas de la fibre PP_{coeur}PLA_{gaine} que celui de la fibre PLA_{coeur}PP_{gaine}. Lorsque le PP est mis en œuvre à l'intérieur de la morphologie cœur/gaine, il se trouve encore à l'état fondu alors que le PLA a cristallisé. La cohésion des matériaux n'est ainsi pas assurée, ce qui provoque la séparation des composants de la fibre.

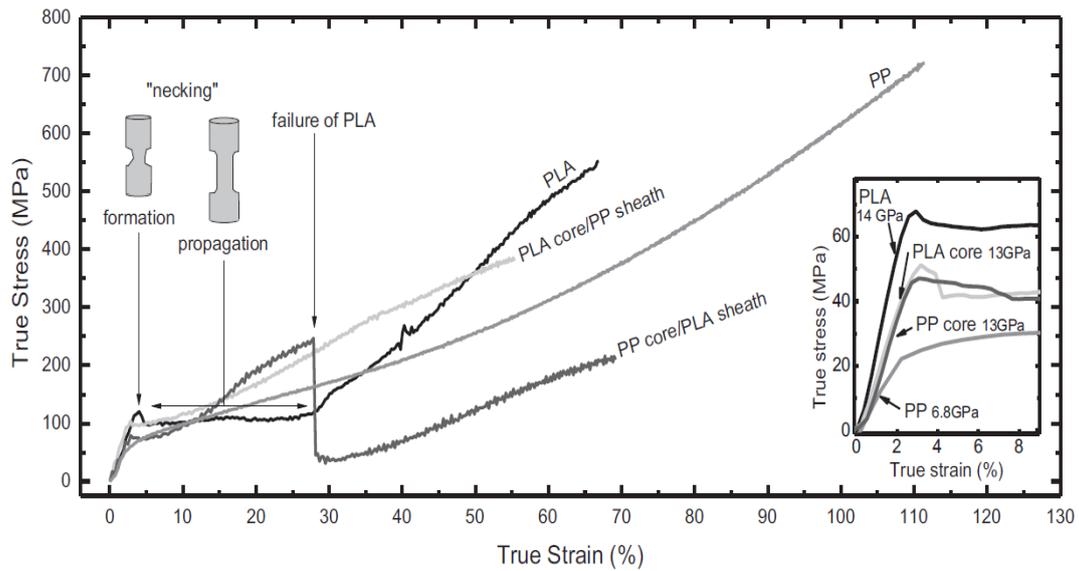


Figure C9 : Comportement mécanique des fibres $PP_{\text{coeur}}PLA_{\text{gaine}}$ et $PLA_{\text{coeur}}PP_{\text{gaine}}$ [15]

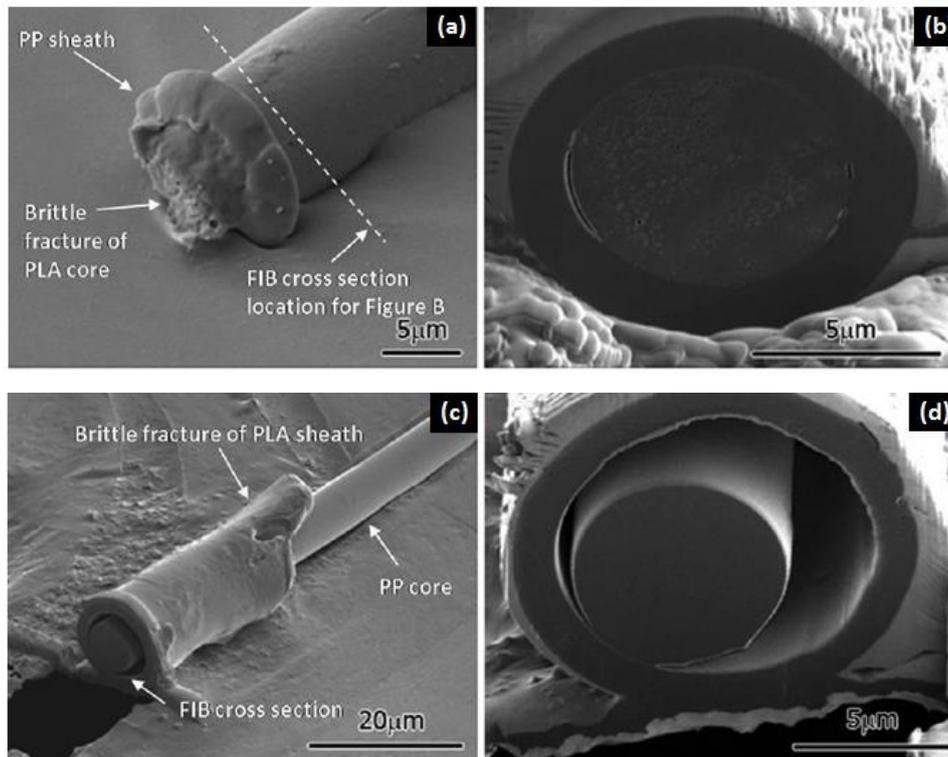


Figure C10 : Clichés microscopiques des sections de fibres après rupture et des coupes transversales associées [15] :

(a) et (b) $PLA_{\text{coeur}}PP_{\text{gaine}}$, (c) et (d) $PP_{\text{coeur}}PLA_{\text{gaine}}$

1.2.4 Estimation des propriétés mécaniques : application de la loi des mélanges (ROM)

Les déformations des matériaux homogènes et isotropes peuvent être décrites simplement à l'aide des modules d'Young et des contraintes de déformation. Ainsi, un matériau composite qui combine les propriétés de ses composants (matrice et renfort) doit posséder des propriétés mécaniques améliorées et leur estimation peut être donnée par la loi des mélanges connue sous le nom de loi ROM (Rule of Mixtures) [7] (**Équation C4**):

$$P_c = P_f \times v_f + P_m \times v_m \quad \text{Équation C4}$$

Avec P_c la propriété estimée du composite, P_f la propriété de la fibre, P_m celle de la matrice, v la fraction volumique de chaque constituant.

Le module d'Young du composite peut être évalué selon l'**Équation C4** en se basant sur les modules respectifs de la fibre et de la matrice. La loi des mélanges peut être appliquée aux fibres bicomposantes car elles sont considérées comme des matériaux homogènes et isotropes. Dardemir *et al.* [13] ont évalué la contrainte à la rupture des fibres suivant différentes associations de polymères. Les auteurs ont comparé les résultats expérimentaux à ceux du modèle théorique comme représenté dans la **Figure C11**.

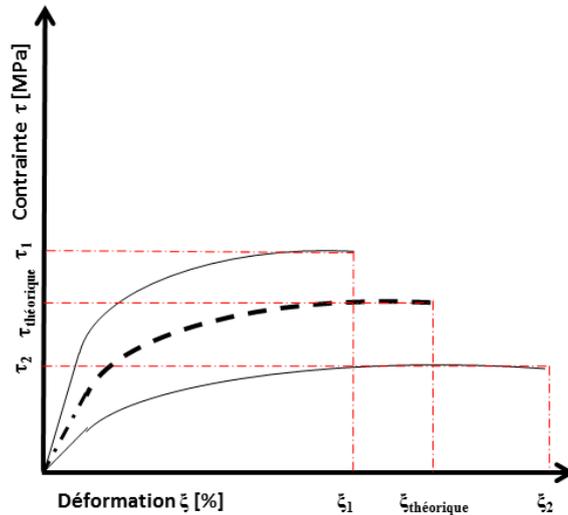


Figure C11 : Application de la loi des mélanges aux propriétés mécaniques d'un produit multicouche [13]

Ainsi, le degré de compatibilité entre les matériaux associés dans la morphologie cœur/gaine est évalué en comparant l'écart entre le résultat expérimental de l'analyse de la contrainte à la rupture et la prévision de cette valeur. Ainsi, pour l'association de matériaux PP/PE dont le paramètre de Flory Huggins χ est faible et la cohésion bonne entre les matériaux, la valeur expérimentale de la contrainte à la rupture est équivalente à celle de la valeur théorique. À contrario, l'association PP/PA6 (χ élevé) voit une différence entre la valeur expérimentale et théorique, ce qui témoigne des faibles interactions entre les matériaux [13]. Ainsi, plus l'écart entre la mesure expérimentale et la valeur théorique est important, moins la cohésion entre les polymères est importante.

La plupart des études décrites précédemment mettent en avant l'importance du placement des polymères dans la morphologie de la fibre bicomposante. La présence de vide à l'interface séparant les composants conduit à la rupture prématurée de la fibre. L'évaluation du comportement mécanique corrobore cette observation. Dans notre étude, afin de faciliter la séparation des matériaux, nous utiliserons la même approche, à savoir l'étude des propriétés mécaniques et l'observation des sections de fibres suivant le placement des matériaux dans la morphologie.

1.2.5 Influence de l'interface polymère/polymère sur les propriétés viscoélastiques d'un produit multicouche

1.2.5.1 Principe d'analyse des propriétés viscoélastiques

Les modifications moléculaires à l'interface de deux polymères dans un système multicouche peuvent être déterminées par l'analyse de leurs propriétés viscoélastiques. La spectrométrie mécanique est largement utilisée dans les domaines des matériaux composites ou encore dans celui des mélanges de polymères. Les mesures consistent à suivre l'évolution des modules élastique et visqueux en fonction de la température. Le rapport entre les deux modules est appelé le facteur d'amortissement et tient compte de l'évolution de la mobilité moléculaire au sein de la structure. Pour un matériau constitué de deux matériaux, la caractéristique du profil de courbe est la présence de deux maxima représentant respectivement chacun des matériaux [16]. Les maxima sont d'autant plus remarquables que les matériaux en présence sont différents chimiquement. Ainsi, la comparaison du positionnement des maxima des matériaux seuls et du système multicouche résultant traduit une modification des mouvements moléculaires dans la structure [17]. La **Figure C12** montre l'évolution du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les matériaux seuls notés 1 et 2 et mélangés dans des proportions massiques identiques (3).

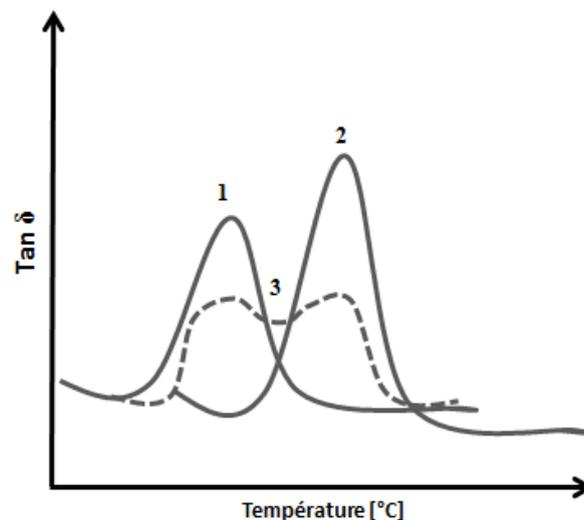


Figure C12 : Évolution des propriétés viscoélastiques des matériaux seuls (1 et 2) et du mélange équipondéral correspondant (3) [17]

Le rapprochement des maxima de $\tan \delta$ traduit la compatibilité et les interactions entre les matériaux en présence [16,18]. La diminution de l'intensité des maxima traduit la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires dans la zone interfaciale, synonyme d'interactions fortes entre les composants.

1.2.5.2 Estimation des propriétés viscoélastiques : application du modèle de Takayanagi

Le modèle de Takayanagi permet de décrire le comportement viscoélastique de systèmes multicouche. L'estimation du facteur d'amortissement $\tan \delta$ est basée sur une moyenne pondérée des propriétés viscoélastiques des matériaux seuls. Le modèle prévoit alors une cohésion parfaite et des interactions fortes entre les composants. La **Figure C13** représente le modèle de Takayanagi qui propose une expression faisant intervenir les paramètres (ε et χ) qui feraient référence aux fractions volumiques respectives de la phase dispersée et de la matrice et qui permettent de passer d'un modèle parallèle à un modèle en série [19].

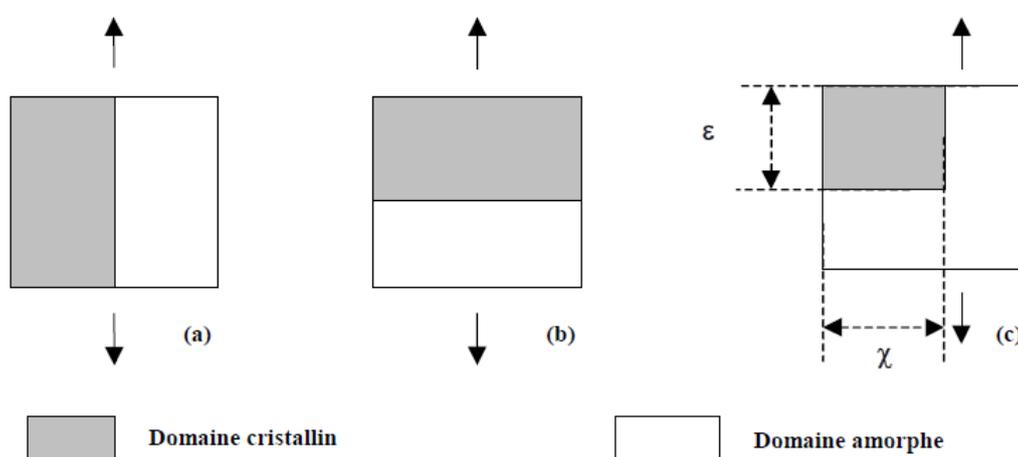


Figure C13 : Modèle de Takayanagi : (a) modèle parallèle, (b) modèle en série, (c) modèle mixte [19]

Le modèle repose sur la combinaison des deux associations parallèle et série et permet de décrire les propriétés viscoélastiques d'un produit multicouche. L'Équation C5 permet de prévoir une cohésion parfaite entre les composants :

$$\tan \delta_{Théorique} = \frac{\tan \delta_1 E'_1 \nu_1 + \tan \delta_2 E'_2 \nu_2}{E'_1 \nu_1 + E'_2 \nu_2} \quad \text{Équation C5}$$

Avec $\tan \delta$ le facteur d'amortissement, E' le module élastique (MPa), ν la fraction volumique (g.cm^{-3})

1.3 Conclusion

L'association de matériaux polymères est principalement gouvernée par la zone interfaciale les séparant. Le contrôle de l'interface se fait par l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux en présence. En effet, l'accès à la zone interfaciale est limité à l'échelle nanoscopique et plusieurs études se sont concentrées sur la relation entre les mesures macroscopiques et les mécanismes microscopiques [10,12]. Le paramètre de Flory Huggins permet de rendre compte du degré d'interpénétration des polymères associés dans un système multicouches. Plus les matériaux sont incompatibles, plus le paramètre d'interaction est élevé, ce qui ne favorise pas l'enchevêtrement à l'interface [10] .

Les propriétés mécaniques du produit multicouches sont étroitement liées au paramètre de Flory Huggins. En effet, pour des associations de polymères compatibles (comme le PP avec le PE), l'énergie de rupture G_c est très élevée contrairement à celle de polymères faiblement compatibles. Cette énergie nécessaire à séparer deux matériaux en contact est augmentée dès que des enchevêtrements sont présents à l'interface. Ainsi, les liens mécaniques qui relient les polymères permettent à l'interface de transmettre les contraintes [13].

Les travaux concernant le filage multicomposant utilisent la même approche qui consiste à étudier les propriétés mécaniques des fibres. La morphologie cœur/gaine offre deux

possibilités de placement des matériaux : cœur ou gaine. La différence des propriétés thermiques des polymères conduit à un comportement mécanique différent suivant la position des matériaux dans la morphologie [14,15].

L'utilisation d'un modèle théorique qui prévoit les propriétés mécaniques des fibres se révèle être un outil remarquable dans le sens où les résultats expérimentaux sont comparés au calcul théorique qui anticipe une cohésion optimale entre les composants [13].

Cependant, toutes les études sur les fibres bicomposantes reposent sur l'analyse des propriétés mécaniques afin d'évaluer la qualité de la zone interfaciale séparant les composants. L'analyse par spectrométrie dynamique peut également être utilisée dans les systèmes multiphases. L'évolution du comportement viscoélastique des produits multicouches en comparaison avec les propriétés viscoélastiques des matériaux seuls permet de renseigner la qualité de l'interface. En effet, l'aptitude à la mobilité moléculaire des chaînes à l'interface permet de rendre compte de la cohésion des matériaux [16]. La comparaison des profils de courbes expérimentales avec celui obtenu par la prévision des propriétés viscoélastiques d'un système multicouches permet d'évaluer la compatibilité entre les matériaux en présence. Dans la littérature, concernant le filage multicomposant, l'approche par spectrométrie mécanique n'a jamais encore été étudiée alors qu'elle compléterait de manière pertinente l'analyse des propriétés mécaniques des fibres.

La sélection des matériaux à associer en vue de l'obtention de fibres fines est l'objectif principal de cette étude. Les matériaux sont mis en œuvre dans des proportions massiques identiques afin d'évaluer l'influence du placement des matériaux dans la morphologie cœur/gaine, puis dans une morphologie plus complexe (îles-en-mer). L'analyse des propriétés mécaniques, morphologiques et viscoélastiques des fibres permettra de sélectionner la combinaison de polymères qui facilitera la séparation ultérieure des composants de la fibre.

La méthode expérimentale ainsi que les techniques de caractérisation utilisées seront décrites, suivies des résultats expérimentaux sur les propriétés mécaniques, viscoélastiques et morphologiques pour les deux morphologies de fibre cœur/gaine et îles-en-mer. Cette dernière étant plus complexe à mettre en œuvre, la morphologie cœur/gaine à une interface sera considérée comme un modèle à la morphologie îles-en-mer dont la zone interfaciale est plus importante.

2 Méthodes expérimentales

Cette partie expose les analyses des propriétés viscoélastiques et mécaniques en traction uniaxiale des fibres bicomposantes. Les associations des matériaux polymères étudiées et les conditions de leur mise en œuvre par un procédé de filage bicomposant sont présentées en première partie. Les techniques de caractérisation et leur principe sont décrits dans une seconde partie.

2.1 Matériaux utilisés

L'étude expérimentale présentée dans le **Chapitre B** a permis la sélection des matériaux polymères susceptibles d'éviter toute altération de la forme de l'interface d'une fibre bicomposante. Ainsi, le PP d'indice de fluidité à l'état fondu égal à 25 à 230 °C noté PP₂₅ est mis en œuvre avec le PA6. Dans la suite de l'étude, le PP₂₅ sera désigné comme le polymère PP. La morphologie îles-en-mer est étudiée car elle permet, tout comme la morphologie segmentée, la diminution de la finesse des fibres. Cependant, les matériaux polymères sont associés suivant deux placements possibles dans ce type de système. En effet, le composant situé en « îles » est entouré par celui qui constitue la « mer » à l'extérieur. Ainsi, nous avons étudié les deux configurations pour analyser l'influence du placement des matériaux sur les caractéristiques mécaniques de l'interface séparant les composants. La morphologie cœur/gaine (une interface) est un modèle préalable à l'étude des morphologies îles-en-mer (37 interfaces). Les associations de polymères étudiées sont décrites dans la **Figure C14** :

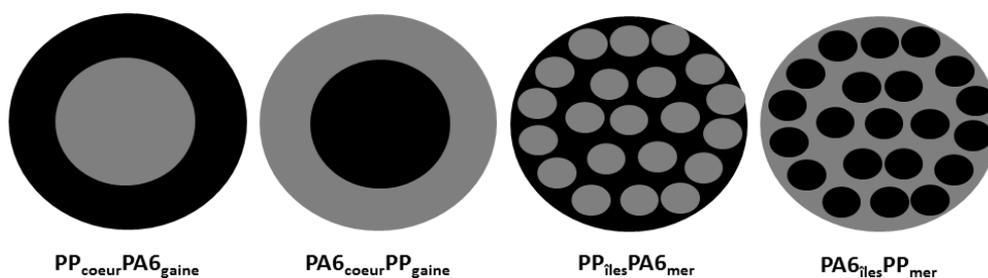


Figure C14 : Morphologies utilisées dans l'étude

2.2 Mise en œuvre des filaments bicomposants

D'après l'état de l'art décrit en première partie de ce chapitre, les études portant sur cette problématique ont été largement conduites sur des morphologies à une seule interface, soit de type cœur/gaine. Nous avons ainsi initialement mis en œuvre des associations de matériaux dans une structure cœur/gaine, avant de valider les résultats obtenus sur une morphologie plus complexe de type îles-en-mer. Les paramètres de filage ont été fixés pour toutes les associations de matériaux étudiées. Les polymères ont été mis en œuvre dans les proportions massiques 50/50 (%) pour chaque couple. Les extrudeuses A et C ont été utilisées pour la mise en œuvre des filaments. Les matériaux transformés dans l'extrudeuse A constituent la gaine ou la mer alors que les polymères extrudés dans l'extrudeuse C génèrent le cœur ou les îles. Ainsi, selon le placement des matériaux dans le système, les vitesses de rotation des pompes dépendront des polymères à extruder. Les valeurs des vitesses de pompe P_A et P_C suivant le placement des matériaux sont les suivantes :

- Extrudeuse A (gaine ou mer)
 - PA6 : 18 tours par minute
 - PP : 46 tours par minute
- Extrudeuse C (cœur ou îles)
 - PA6 : 23 tours par minute
 - PP : 36 tours par minute

Les conditions de filage sont identiques à celles décrites dans le chapitre B. Ainsi, le débit total imposé est de 0,6 grammes par trou et par minute, et le taux de cisaillement est évalué à 3000 s^{-1} . Les profils de température de chaque matériau sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre précédent.

2.3 Techniques de caractérisation

2.3.1 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale

Le diamètre moyen des filaments bicomposants est déterminé dans un premier temps en réalisant une coupe transversale des sections de fibres suivie d'un cliché microscopique. Le protocole expérimental a été décrit précédemment dans le **Chapitre B**. Comme les conditions de filage ont été fixées pour toutes les associations de polymères, la mesure du diamètre par microscopie varie peu et le diamètre équivalent est compris entre 25 et 27 μm .

Les propriétés mécaniques sont évaluées en traction uniaxiale selon la norme EN ISO 5079 [20] sur des filaments bicomposants unitaires. Les tests sont réalisés sur un banc de traction Zwick 1456 à l'aide d'un capteur de force de 10 N. Les propriétés mécaniques ont été déterminées dans des conditions contrôlées : température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, humidité relative de $65 \pm 5\%$. L'espacement entre les mâchoires a été fixé à 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à $20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Au cours des tests, la force F (N) est évaluée en fonction du déplacement ΔL (mm). Pour chaque association de matériaux, une série de trente échantillons a été testée.

Les propriétés mécaniques telles que le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, sont déterminées à partir de la courbe obtenue pour chaque test. Ainsi, les différentes valeurs souhaitées sont obtenues en rapportant la contrainte (τ) en fonction de l'allongement (ξ) comme démontré dans la **Figure C15**. La pente de la droite permet le calcul du module d'Young comme indiqué dans la **Figure C15**.

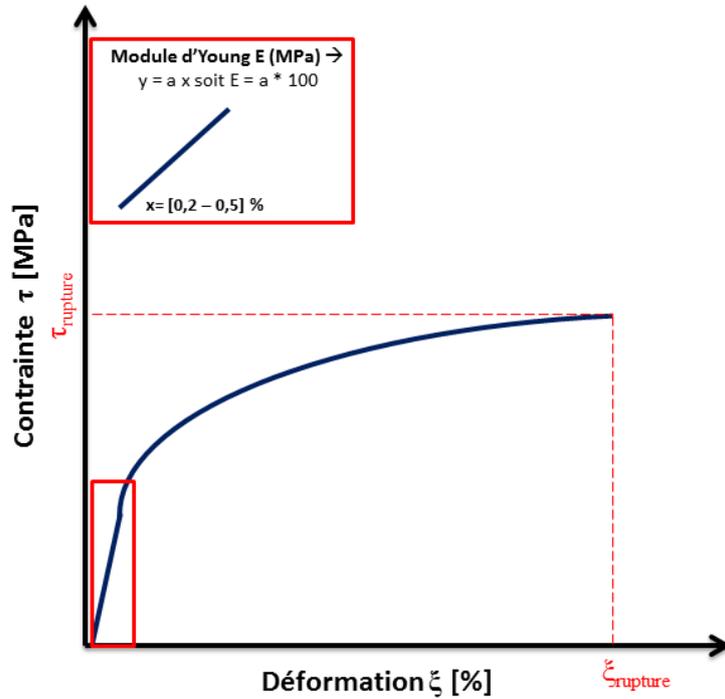


Figure C15 : Détermination des propriétés mécaniques : suivi de la contrainte en fonction de la déformation

La contrainte (**Équation C7**) est déterminée en divisant la force par la section initiale du filament obtenue par l'**Équation C6**.

$$S_0 = \frac{\pi \times D^2}{4} \quad \text{Équation C6}$$

Avec S_0 la section initiale du filament (mm^2) et D le diamètre du filament (mm)

$$\tau = \frac{F}{S_0} \quad \text{Équation C7}$$

Avec τ la contrainte (MPa), F la force (N) et S_0 la section initiale du filament (mm^2)

Enfin l'allongement (ξ) est calculé suivant l'Équation C8 :

$$\xi = \frac{L}{L_0} \quad \text{Équation C8}$$

Avec ξ l'allongement (%), L_0 la longueur initiale du filament (mm)

2.3.2 Propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques sont évaluées par spectrométrie mécanique qui consiste en la mesure du module dynamique en fonction de la température. L'appareil utilisé est un viscoanalyseur DMA Q800 de chez TA Instruments représenté dans la **Figure C16**.

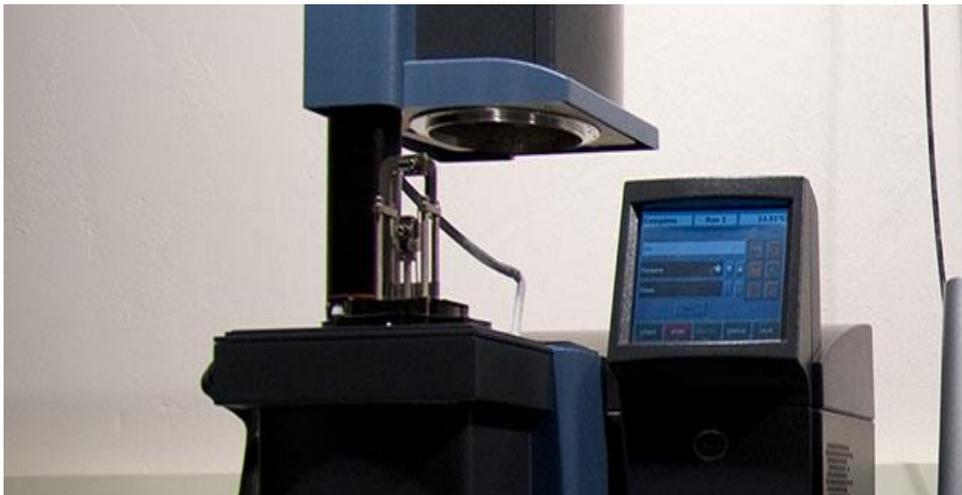


Figure C16: Viscoanalyseur DMA Q800 (TA Instruments) [21]

Dans cette étude, nous avons sollicité les filaments en traction et les échantillons sont soumis à une déformation sinusoïdale de faible amplitude de la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{Équation C9}$$

Avec ε_0 la déformation maximale, ω la pulsation liée à la fréquence de sollicitation, et t le temps.

La contrainte résultante, également sinusoïdale, est déphasée d'un angle ϕ par rapport à la déformation comme suit :

$$\sigma = \sigma'_0 + \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Équation C10}$$

Avec σ_0 la contrainte maximale, σ'_0 la précontrainte appliquée au filament pour le tendre lors de sa mise en place, ω la pulsation liée à la fréquence de sollicitation et t le temps.

Le déphasage entre la contrainte et la déformation donne accès aux données suivantes :

- E' le module de conservation qui caractérise la fraction d'énergie cumulée sous forme élastique et restituable
- E'' le module de perte qui caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau
- $\tan \delta = E''/E'$ est le rapport des deux modules et correspond au facteur de perte ou d'amortissement

Ainsi, compte tenu de la faiblesse des contraintes qu'elle met en jeu, la spectrométrie mécanique permet de recueillir des informations sur l'aptitude à la mobilité des chaînes du système étudié. L'apparition d'une mobilité moléculaire dans le matériau se manifeste par un phénomène d'absorption dite relaxation mécanique. Elle est caractérisée par la présence d'un maximum sur le thermogramme viscoélastique déterminé par l'évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température. Ce maximum s'explique par le stockage d'énergie qui s'accompagne alors d'une augmentation du déphasage entre la contrainte et la déformation. L'analyse des propriétés viscoélastiques permet l'identification de deux types de

relaxations mécaniques qui sont liées à la structure intrinsèque des chaînes macromoléculaires :

- les relaxations secondaires β , γ dites sous-vitreuses, correspondent à des mouvements simples et localisés de segments de chaînes macromoléculaires.
- la relaxation principale α , associée à la transition vitreuse du polymère et relative à des mouvements de longs segments de chaînes macromoléculaires.

Pour chaque association de matériaux, dix essais sont effectués des conditions similaires. La déformation imposée est de 0,1 % et la fréquence fixée à 0,5 Hz. Les mesures sont réalisées entre -40°C et 150°C avec une vitesse de chauffage de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Un flux d'azote liquide permet l'accès aux basses températures.

2.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique des filaments bicomposants à morphologie cœur/gaine et îles-en-mer pour chaque couple de polymères étudiés est effectuée à l'aide du protocole expérimental décrit dans le **Chapitre B**. L'observation des sections en sortie de filière permet d'évaluer la zone interfaciale entre les composants selon leur placement dans la morphologie. Cette technique expérimentale peut alors fournir des informations précieuses concernant le renforcement mécanique de l'interface qui influe sur la séparation ultérieure des fibres bicomposantes.

3 Résultats et discussion

3.1 Propriétés des fibres à morphologie cœur/gaine (une interface)

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés des fibres à morphologie cœur/gaine de l'association $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$ en comparaison avec les fibres $PA6_{\text{cœur}}PP_{\text{gaine}}$. Les composants PP et PA6 sont associés dans des proportions massiques identiques. Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale sont décrites en première partie, et suivies de l'analyse des propriétés viscoélastiques et des caractéristiques morphologiques.

3.1.1 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale

3.1.1.1 Analyse des propriétés mécaniques des fibres bicomposantes

Les conditions de filage sont fixées pour les deux associations de polymères. Seul le placement des matériaux est modifié et un étirage faible est imposé. En effet, un étirage important conduit à la rupture prématurée de la fibre avec la perte du composant situé à l'extérieur de la fibre bicomposante. Nous avons alors choisi de ne pas appliquer un étirage trop important pour préserver la morphologie bicomposante de la fibre et assurer la régularité des filaments.

Avant toute caractérisation mécanique, la connaissance du diamètre des filaments est requise pour l'analyse des courbes de traction où la contrainte est fonction de l'allongement. Cette donnée peut être déterminée par microscopie optique selon la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le diamètre peut également être obtenu par la mesure du titre moyen des filaments à l'aide d'un dévidoir. Ainsi, la pesée de 100 mètres de filaments permet de remonter au titre dont l'unité est le tex (g.km^{-1}). La relation empirique liant le titre au diamètre des fibres est la suivante :

$$\text{Titre} = \frac{\pi \times \Phi^2 \times \rho}{4000}$$

Équation C11

Avec le Titre (tex), ϕ le diamètre du filament (μm) et ρ la masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Comme les paramètres de filage sont identiques pour les deux couples de polymères, aucune variation du titre n'est observée et le titre moyen est de $0,62 \pm 0,02$ tex, donnant une valeur de diamètre de l'ordre de $26 \pm 0,74$ μm .

La contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont renseignés dans le **Tableau C1** pour les deux associations de matériaux, $\text{PP}_{\text{coeur}}\text{PA6}_{\text{gaine}}$ et $\text{PA6}_{\text{coeur}}\text{PP}_{\text{gaine}}$.

Associations de matériaux	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP seul	237 ± 17	233 ± 44
PA6 seul	237 ± 19	131 ± 28
$\text{PP}_{\text{coeur}}\text{PA6}_{\text{gaine}}$	134 ± 31	82 ± 28
$\text{PA6}_{\text{coeur}}\text{PP}_{\text{gaine}}$	225 ± 9	129 ± 22

Tableau C1 : Propriétés mécaniques des fibres bicomposantes à morphologie cœur/gaine

Le même étirage est appliqué à tous les filaments. La valeur d'allongement à la rupture du PA6 est plus faible que celle du PP qui a un comportement plus ductile. Toutefois, la comparaison des valeurs de contrainte à la rupture des matériaux ne montre aucune différence. Ceci peut être attribué à un séchage moindre du filament de PA6 avant le test de traction uniaxiale.

La contrainte à la rupture des deux fibres étudiées est sensiblement différente selon le placement des matériaux. Quand le PA6 est placé en cœur puis en gaine, la valeur de contrainte à la rupture passe respectivement de 225 MPa à 134 MPa. L'allongement à la rupture suit également la même tendance avec une chute sensible de sa valeur pour la fibre $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$.

Les performances mécaniques de la fibre $PA6_{\text{cœur}}PP_{\text{gaine}}$ sont améliorées par rapport à celles de la fibre $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$. En effet, la zone interfaciale permet un transfert des contraintes quand le PA6 est placé en cœur de la structure. Arvidson *et al.* [15] ont observé ce résultat quand le matériau dont la température de cristallisation est plus élevée, soit le PLA, est placé en gaine dans une structure de type cœur/gaine. Dans le système PP/PLA, lorsque le PP est en gaine, les propriétés mécaniques de la fibre sont augmentées. Les auteurs attribuent cette différence de comportement mécanique au placement des matériaux et à la différence de températures de cristallisation entre les composants [15]. Lors du refroidissement de la structure, les contraintes thermiques atténuent la diffusion des chaînes macromoléculaires de part et d'autre de l'interface. Ainsi, dans notre étude, les propriétés mécaniques réduites de la fibre $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$ peuvent être dues à la présence de cavités à l'interface. Ceci sera à confirmer par l'observation des clichés microscopiques. La présence de défauts d'interface tels que des cavités tend à favoriser la séparation des composants et non le renforcement mécanique de la fibre bicomposante résultante. En effet, le PP est contraint par le PA6 qui cristallise le premier, sa température de cristallisation étant évaluée à 185 °C et celle du PP à 110 °C selon les données des fournisseurs.

3.1.1.2 Application du modèle théorique : Loi des Mélanges

Le placement des matériaux dans une structure de type cœur/gaine influence le comportement mécanique des fibres bicomposantes. Les propriétés mécaniques telles que la contrainte à la rupture sont augmentées dans le cas de la fibre $PA6_{\text{cœur}}PP_{\text{gaine}}$. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les études d'Arvidson *et al.* [15] et Houis *et al.* [14]. Afin de valider les résultats expérimentaux obtenus, un modèle théorique pour la prévision du

comportement mécanique des fibres est appliqué. La loi ROM (Rule of Mixtures) ou loi des mélanges se base sur une moyenne des propriétés mécaniques des composants seuls selon l'Équation C12 suivante :

$$P_B = P_{PP}\Phi_{PP} + P_{PA6}\Phi_{PA6} \quad \text{Équation C12}$$

Avec P_B la propriété mécanique considérée de la fibre bicomposante résultante, et ϕ la fraction volumique de chaque composant, soit le PP ou le PA6.

Le modèle théorique est utilisé et suppose une cohésion parfaite entre les matériaux en présence. Ainsi la **Figure C17** représente l'évolution de la contrainte à la rupture des fibres bicomposantes en comparaison avec le calcul théorique.

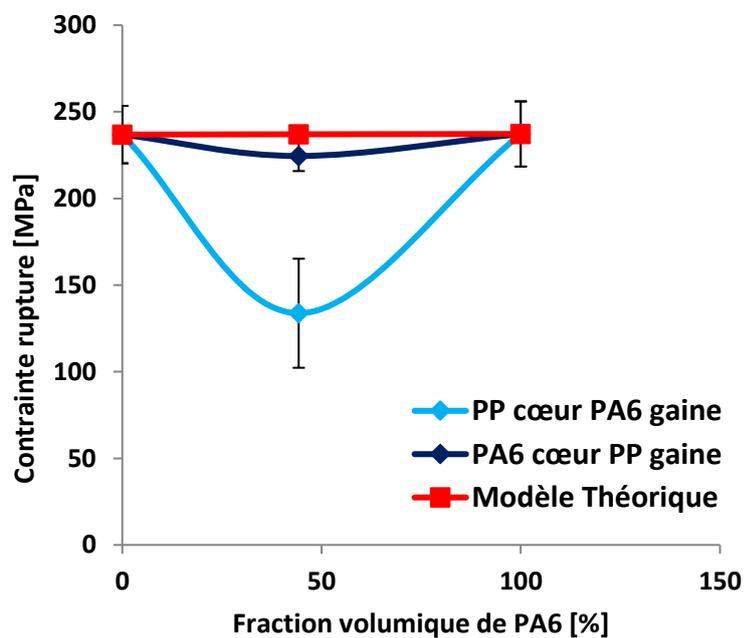


Figure C17 : Comparaison des valeurs de contrainte à la rupture des fibres bicomposantes à morphologie cœur/gaine au modèle théorique

La comparaison des résultats expérimentaux au modèle théorique montre une tendance similaire seulement pour la fibre PA6_{coeur}PP_{gaine}. La loi des mélanges appliquée aux composants PP et PA6 dans les proportions massiques identiques (50/50) indique une valeur de contrainte à la rupture de 237 MPa. Seul le comportement mécanique de la fibre PA6_{coeur}PP_{gaine} se rapproche du modèle théorique avec une valeur de contrainte à la rupture de 224 MPa, tandis que le système PP_{coeur}PA6_{gaine} donne 133 MPa. Ce résultat confirme les analyses précédentes sur l'influence du placement des matériaux dans une morphologie cœur/gaine. Ainsi, le transfert de contraintes du PP au PA6 est facilité dans le cas de la fibre PA6_{coeur}PP_{gaine}. La zone interfaciale est gouvernée par un phénomène d'interdiffusion où les chaînes moléculaires perdent leur mobilité et les enchevêtrements existants à l'interface agissent comme des liens physiques.

En conclusion sur l'étude des propriétés mécaniques des fibres bicomposantes à morphologie cœur/gaine, la fibre PA6_{coeur}PP_{gaine} possède un comportement mécanique (module d'Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture) supérieures à celui de la fibre PP_{coeur}PA6_{gaine}. Pour cette dernière, ses composants se séparent facilement ce qui convient à l'obtention des fibres fines.

3.1.2 Propriétés viscoélastiques

L'évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température est représentée. En effet, la principale caractéristique d'un thermogramme isochrone d'un système multiphase est l'existence de deux maxima représentatifs du facteur $\tan \delta$ de chaque matériau constituant le produit multiphase.

Les fibres bicomposantes PP_{coeur}PA6_{gaine} et PA6_{coeur}PP_{gaine} et les composants seuls PP et PA6 ont été analysés. La **Figure C18** présente l'évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température pour les matériaux PP et PA6.

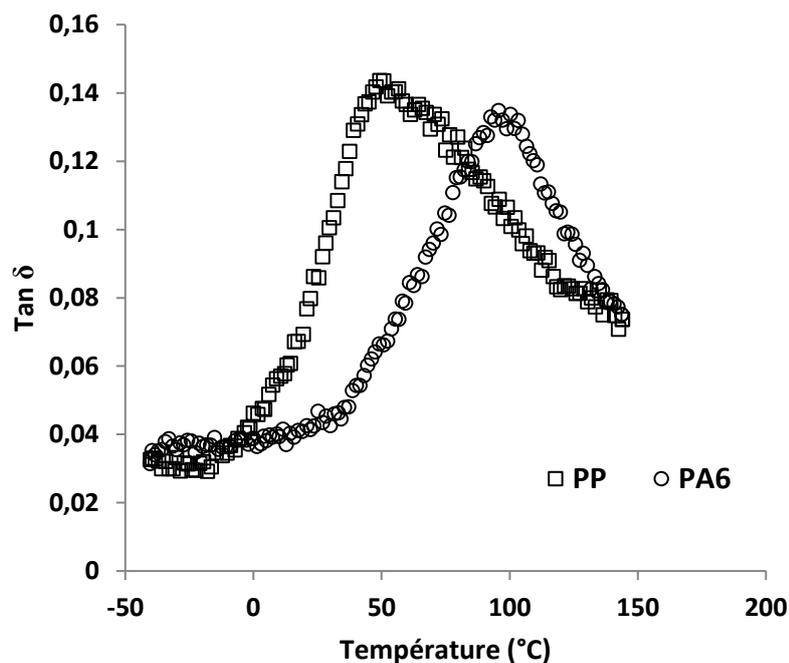


Figure C18 : Comportement viscoélastique des matériaux PP et PA6 ($f = 0.5 \text{ Hz}$)

Le maximum $\tan \delta$ pour le polymère PP se manifeste à 50 °C et à 96 °C pour le PA6. D’après la littérature [16,18], il s’agirait de la relaxation α qui correspond au passage de l’état caoutchoutique à l’état vitreux, donc au passage d’une agitation moléculaire importante à une agitation d’amplitude plus faible. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles proposées dans la littérature [7].

La **Figure C19** représente l’évolution de $\tan \delta$ des fibres bicomposantes $\text{PP}_{\text{coeur}}\text{PA6}_{\text{gaine}}$ et $\text{PA6}_{\text{coeur}}\text{PP}_{\text{gaine}}$. Rappelons que seul le placement des matériaux dans la morphologie est le paramètre variable dans cette partie de l’étude.

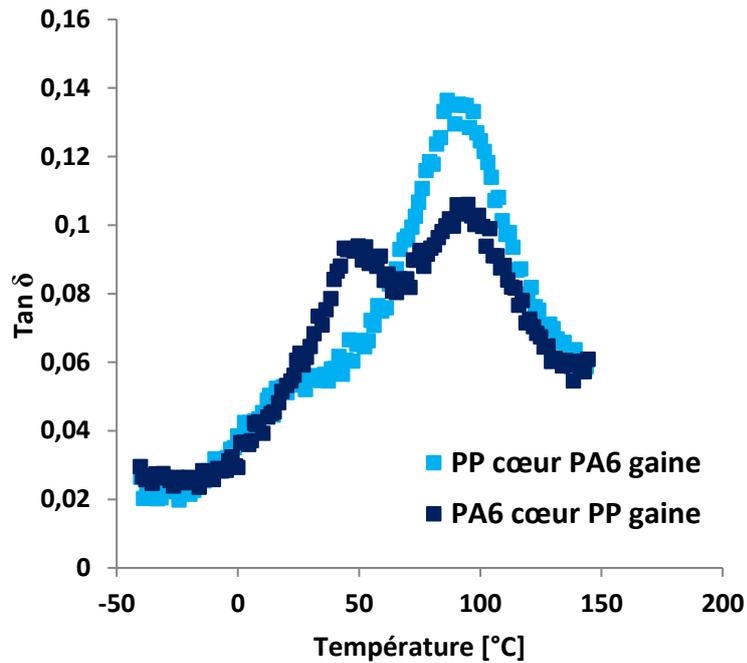


Figure C19 : Comportement viscoélastique des fibres bicomposantes PP_{cœur}PA6_{gaine} et PA6_{cœur}PP_{gaine} ($f = 0.5 \text{ Hz}$)

Nous pouvons remarquer que le profil des deux courbes est différent suivant le placement du PP. En effet, les maxima de $\tan \delta$ se manifestent différemment. Toutefois, il convient de noter la présence de deux pics représentatifs des relaxations principales associées aux transitions vitreuses de chacun des matériaux de la fibre bicomposante. En effet, les transitions thermiques des polymères PP et PA6 sont distinctes. Cependant, le rapprochement des maxima de $\tan \delta$ traduit une meilleure compatibilité entre les matériaux, ce qui ne facilite pas a priori leur séparation ultérieure. Le **Tableau C2** regroupe les valeurs des maxima de $\tan \delta$ des fibres bicomposantes étudiées.

Associations de matériaux	Température (°C) associée à Tan δ PA6	Température (°C) associée à Tan δ PP
PP seul	X	50
PA6 seul	96	X
PP _{coeur} PA6 _{gaine}	90	49
PA6 _{coeur} PP _{gaine}	94	24

Tableau C2 : Tableau récapitulatif des températures associées au maximum tan δ pour chaque association de matériaux

La manifestation du processus relaxtionnel semble influencée par le placement des matériaux dans le système. La différence entre la position en température des maxima de tan δ des polymères seuls et celle des matériaux associés est le plus souvent interprétée en terme de compatibilité moléculaire entre les matériaux [18]. En effet, dans le cas de la fibre PA6_{coeur}PP_{gaine}, le décalage des températures conduit au rapprochement des maxima de tan δ des PP et PA6, contrairement aux valeurs obtenues pour la fibre PP_{coeur}PA6_{gaine}. Ce résultat se traduit par une meilleure compatibilité à l'interface entre les composants en présence.

3.1.3 Propriétés morphologiques

La morphologie cœur/gaine des fibres PP_{coeur}PA6_{gaine} et PA6_{coeur}PP_{gaine} a été observée par MEB. Les sections sont réalisées en sortie de filière afin d'observer la morphologie. La **Figure C20** représente les clichés des sections en sortie de filière et des faciès de rupture des filaments testés en traction uniaxiale.

Sur les micrographies de la **Figure C20** (a), on retrouve la présence de cavités montrées par une flèche blanche, à l'interface séparant les composants de la fibre PP_{coeur}PA6_{gaine} contrairement à la PA6_{coeur}PP_{gaine} (b). En comparant les faciès de rupture obtenus après un test de traction uniaxiale, on constate une rupture nette des composants de la fibre PA6_{coeur}PP_{gaine} (d) contrairement à celle de la fibre PP_{coeur}PA6_{gaine} dont le matériau en gaine, soit le PA6, casse avant la rupture complète de la fibre bicomposante. Ce résultat met en

évidence l'influence du placement des matériaux dans le système cœur/gaine sur la zone interfaciale séparant les composants.

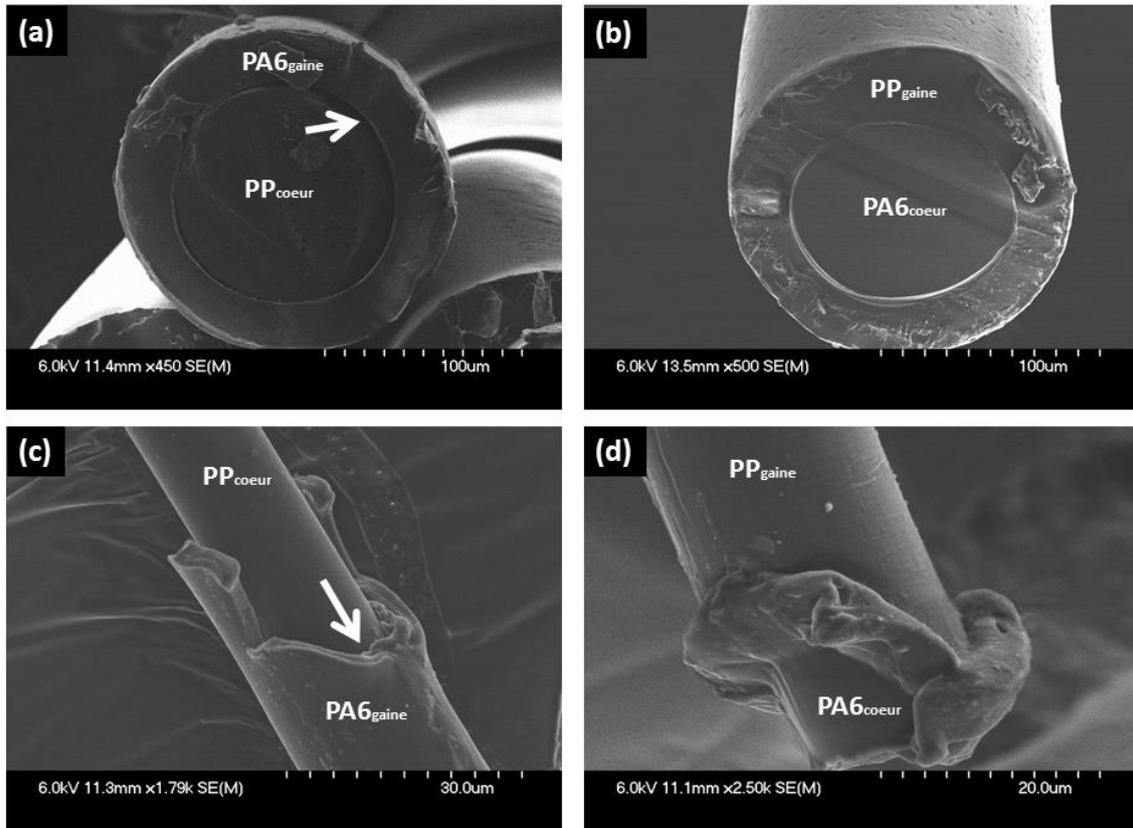


Figure C20 : Images MEB des fibres bicomposantes respectivement en sortie de filière et après un test de traction uniaxiale : PP_{coeur}PA6_{gaine} (a) et (c) et PA6_{coeur}PP_{gaine} (b) et (d)

3.1.4 Conclusions

Les matériaux PP et PA6 ont été mis en œuvre dans des proportions massiques identiques, et seul le placement des polymères dans la morphologie cœur/gaine différait. Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture), les propriétés viscoélastiques et les propriétés morphologiques ont été évaluées en fonction de la position des polymères. La fibre PA6_{coeur}PP_{gaine} présente une augmentation du comportement mécanique en comparaison de celui de la fibre PP_{coeur}PA6_{gaine}. Ce résultat est attribué à un meilleur transfert des contraintes à l'interface des composants et donc une cohésion plus importante entre les matériaux. En effet, les enchevêtrements à l'interface

favorisent l'interdiffusion des chaînes à travers l'interface ce qui renforce les propriétés mécaniques du produit final [10]. Les conditions de cristallisation des matériaux sont affectées par le placement des matériaux. Le PP cristallise en effet à plus basse température contrairement au PA6. L'étude des propriétés viscoélastiques qui met en évidence la qualité de la zone interfaciale corrobore les observations précédentes. Les micrographies des sections en sortie de filière montrent la présence de cavités à l'interface de la fibre $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$, ce qui ne permet pas le transfert efficace des contraintes d'un composant à l'autre. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu concernant l'étude des propriétés mécaniques. L'observation des faciès de rupture après traction uniaxiale met en évidence le renforcement mécanique de la fibre $PA6_{\text{cœur}}PP_{\text{gaine}}$ contrairement à la fibre $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$ dont la gaine casse du fait d'une mauvaise cohésion entre les composants.

3.2 Propriétés des fibres à morphologie îles-en-mer (37 interfaces)

Cette section sera dédiée à l'étude des propriétés des fibres à morphologie complexe îles-en-mer. En effet, l'étude précédente sur une structure cœur/gaine à une interface a servi de modèle à la morphologie plus complexe îles-en-mer dont la zone interfaciale est quantitativement plus importante. Nous étudierons dans cette partie l'influence du placement des matériaux dans le système sur les propriétés mécaniques, viscoélastiques et morphologiques des fibres. Le but est de sélectionner l'association de polymères qui facilitera la séparation ultérieure des fibres en vue de la mise en œuvre de fibres fines.

3.2.1 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale

3.2.1.1 Analyse des propriétés mécaniques des fibres bicomposantes

De même que pour la morphologie cœur/gaine, les propriétés mécaniques, à savoir le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture, sont évaluées pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Les conditions de mise en œuvre sont identiques à celles des fibres à morphologie cœur/gaine. Ainsi, le titre des filaments est fixé à

0,62 tex pour éviter l'influence de plusieurs paramètres en même temps. Dans cette étude, seul le placement des matériaux dans la structure varie. Le **Tableau C3** récapitule les valeurs des différentes propriétés mécaniques pour les deux fibres étudiées en comparaison avec les matériaux seuls PP et PA6.

Associations de matériaux	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP seul	237 ± 17	233 ± 44
PA6 seul	237 ± 19	131 ± 28
PP_{îles}PA6_{mer}	145 ± 20	130 ± 39
PA6_{îles}PP_{mer}	211 ± 25	140 ± 28

Tableau C3 : Propriétés mécaniques des fibres bicomposantes à structure îles-en-mer

La contrainte à la rupture passe de 211 MPa pour la fibre PP_{îles}PA6_{mer} à 145 MPa pour la fibre PA6_{îles}PP_{mer}. La résistance à la traction diminue dans le cas de la fibre PA6_{mer}PP_{îles}. Cette diminution est attribuée à la faible cohésion entre les composants. Ainsi, les propriétés mécaniques des fibres sont très fortement influencées par la position des polymères dans la morphologie de la fibre bicomposante. Federova *et al.* [22] ont également constaté une altération des propriétés mécaniques de la fibre bicomposante PA6_{îles}PLA_{mer} et ont attribué ce comportement à un transfert de contraintes moindre à travers l'interface du fait de la mauvaise cohésion entre les polymères. Cependant, les auteurs n'ont pas étudié les propriétés mécaniques après inversion du placement des matériaux dans la structure.

3.2.1.2 Application du modèle théorique : Loi des Mélanges

Afin de valider les résultats expérimentaux précédents sur le comportement mécanique des fibres bicomposantes suivant le placement des matériaux dans la structure, un modèle théorique de loi des mélanges est appliqué. Ce dernier suppose une cohésion parfaite entre les

composants d'un matériau multiphase. La prévision de la contrainte à la rupture de la fibre bicomposante selon les valeurs respectives des PP et PA6 est donnée par l'Équation C12.

La Figure C21 représente l'évolution de la contrainte à la rupture des fibres bicomposantes $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en comparaison avec celle obtenue par le calcul théorique.

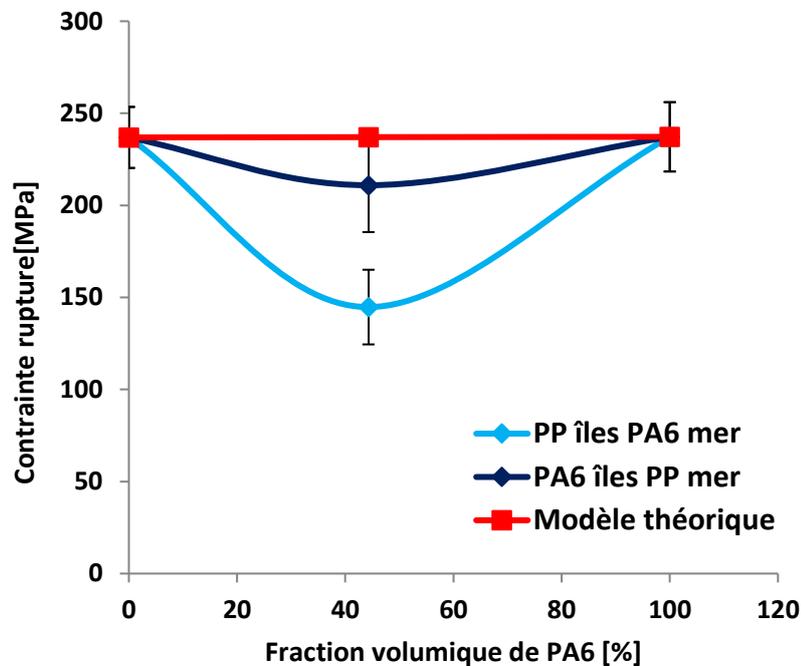


Figure C21 : Comparaison des valeurs de contrainte à la rupture des fibres bicomposantes à morphologie îles-en-mer avec le modèle théorique

La valeur de la contrainte à la rupture de la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ se rapproche plus de la valeur prédite par le modèle théorique que celle de la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. Comme la loi des mélanges stipule une cohésion parfaite entre les composants d'un système multiphase, dans notre cas, nous pouvons conclure à une meilleure cohésion entre le PP et le PA6 pour la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$, ce qui est en accord avec le comportement mécanique analysé dans le précédent paragraphe.

3.2.2 Propriétés viscoélastiques

3.2.2.1 Analyse des propriétés viscoélastiques des fibres bicomposantes

La **Figure C22** présente l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les deux fibres bicomposantes étudiées : $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

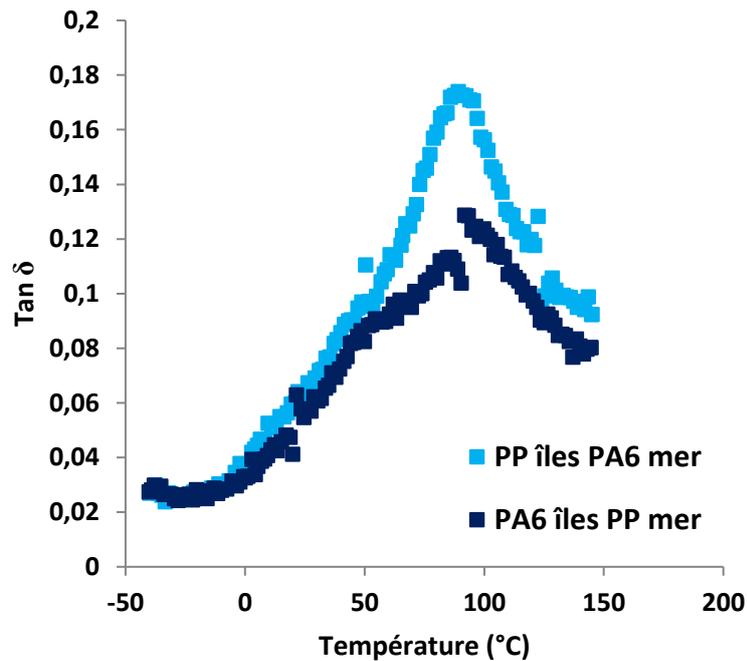


Figure C22 : Comportement viscoélastique des fibres bicomposantes $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ ($f = 0.5 \text{ Hz}$)

D'après la **Figure C22**, le profil des courbes des deux fibres est sensiblement identique avec la présence du maximum de $\tan \delta$ autour de 91°C . Cette dernière est attribuée à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du PA6. Un épaulement se manifeste vers 44°C pour les deux fibres bicomposantes, correspondant à la relaxation α du PP. La manifestation nette du processus relaxationnel des matériaux PP et PA6 est limitée. Cependant, nous remarquons la différence d'amplitude des maxima de $\tan \delta$ selon le placement des matériaux dans la morphologie. Ainsi, d'après la littérature [16,18], la faible amplitude de $\tan \delta$ pour un matériau multiphase est attribuée à la bonne cohésion entre les composants en présence. Dans le cas d'un matériau dont les polymères sont compatibles, les maxima de $\tan \delta$ se rapprochent et leur amplitude est plus faible.

3.2.2.2 Application du modèle théorique : Modèle de Takayanagi

D'après le paragraphe précédent sur l'étude des propriétés viscoélastiques des fibres PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer}, la faible amplitude des maxima de $\tan \delta$ observée dans le cas de la fibre bicomposante PA6_{îles}PP_{mer} montre une bonne cohésion.

Afin de vérifier ce résultat, le modèle théorique décrit dans la première partie qui prévoit une adhésion parfaite entre les composants a été appliqué. La prévision de l'adhésion forte entre les matériaux repose sur une moyenne des propriétés viscoélastiques des matériaux seuls [23] selon l'Équation C13 suivante :

$$\tan \delta_B = \frac{\tan \delta_{PP} E'_{PP} \nu_{PP} + \tan \delta_{PA6} E'_{PA6} \nu_{PA6}}{E'_{PP} \nu_{PP} + E'_{PA6} \nu_{PA6}} \quad \text{Équation C13}$$

Avec $\tan \delta_B$ le facteur d'amortissement de la fibre bicomposante résultante et ν la fraction volumique du polymère.

La **Figure C23** regroupe les propriétés viscoélastiques des composants seuls et la courbe résultante du modèle théorique.

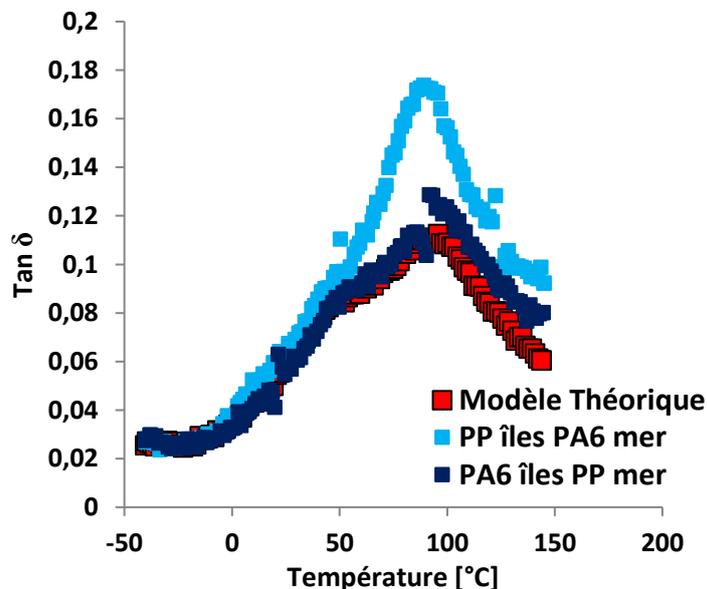


Figure C23 : Comparaison des propriétés viscoélastiques des fibres bicomposantes à morphologie îles-en-mer avec le modèle théorique de Takayanagi ($f = 0.5 \text{ Hz}$)

La comparaison entre les profils de courbe des deux fibres étudiées et celui du modèle théorique montre que le comportement viscoélastique de la fibre $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$ est plus proche de la prévision du comportement viscoélastique, à l'opposé de celui de la fibre $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ qui s'en éloigne. Le modèle théorique fait état d'une cohésion parfaite entre les composants ; si l'on considère les résultats expérimentaux, la présence du PP à l'extérieur de la structure bicomposante conduit à une meilleure cohésion interfaciale. Dans cette configuration, les extrémités libres des chaînes se rapprochent et s'enchevêtrent par interdiffusion, d'où une intensité des maxima de $\tan \delta$ plus faible [16]. En effet, le PP dont la température de cristallisation est plus faible que celle du PA6 est contraint par ce dernier en sortie de filière. Le phénomène de retrait du PA6 conduit donc à la séparation des composants de la fibre.

3.2.3 Propriétés morphologiques

Les sections des fibres $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$ obtenues en sortie de filière ont été contrôlées par l'observation microscopique à balayage. La **Figure C24** représente les clichés correspondants.

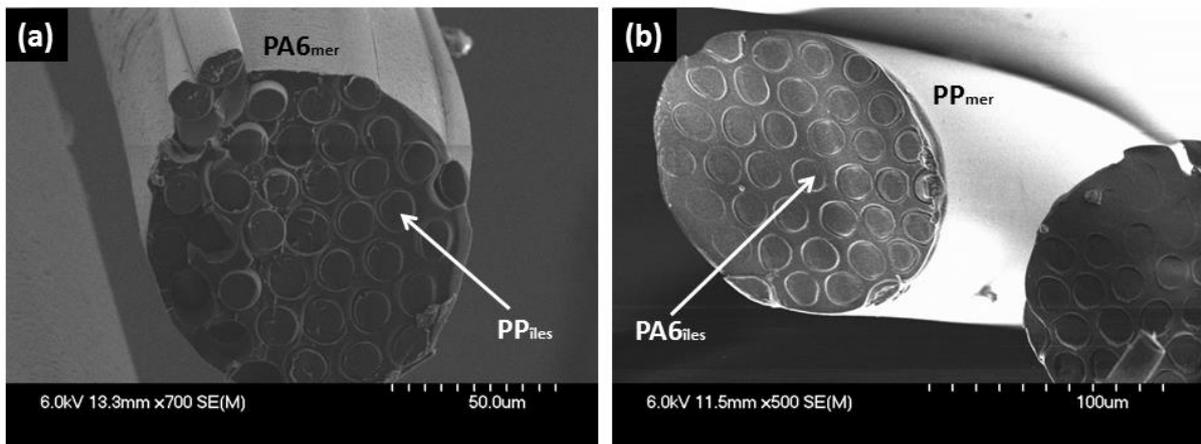


Figure C24 : Observation des sections des fibres $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ (a) et $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$ (b)

La présence du PA6 à l'extérieur de la structure (**Figure C24** (a)) conduit à la séparation des composants de la fibre. Cette observation est attribuée à une cohésion faible entre les matériaux, la zone interfaciale présentant un vide plus important. La fibre $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$

(Figure C24 (b)) quant à elle, présente un assemblage plus cohésif des matériaux. La contribution de la cristallisation dans le renforcement mécanique est ainsi mise en évidence. En effet à l'état fondu, l'interdiffusion à l'interface est favorisée mais lors du refroidissement, le PA6 cristallise à plus haute température que le PP. La mobilité des chaînes du PA6 est réduite dans la région interfaciale.

3.2.4 Conclusions

Les matériaux PP et PA6 ont été mis en œuvre dans des proportions massiques identiques, et seul le placement des polymères dans la structure îles-en-mer différait. Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture), les propriétés viscoélastiques et les propriétés morphologiques ont été évaluées en fonction de la position des polymères.

Selon le placement des matériaux, les propriétés mécaniques sont renforcées ou affaiblies. La présence du PP à l'extérieur de la morphologie, soit en mer, conduit au renforcement mécanique de l'assemblage. Ce résultat est attribué à la densité d'enchevêtrements à l'interface plus importante dans le cas de la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. La comparaison des propriétés viscoélastiques des fibres $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ au modèle théorique qui prévoit une cohésion optimale entre les composants confirme que la bonne cohésion de la configuration $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ est liée à l'aptitude des polymères à faciliter l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires. L'observation des sections des fibres confirme également les résultats sur l'influence du placement des matériaux dans la structure îles-en-mer.

4 Conclusion

L'étude bibliographique sur la cohésion des matériaux au sein d'un système multicouches a permis de mettre en évidence le rôle de la zone interfaciale séparant les composants. A l'échelle microscopique, l'association de matériaux polymères est gouvernée par le paramètre d'interaction de Flory Huggins χ qui rend compte du degré d'interpénétration des extrémités de chaînes à l'interface. L'étude de la rupture du matériau fait le lien entre la structure

microscopique et les propriétés macroscopiques. Ainsi, les matériaux PP et PA6 présentent un paramètre de Flory Huggins élevé et l'énergie de rupture G_c associée est faible. Cette énergie est augmentée dès que des enchevêtrements à l'interface se créent. Les interactions physiques qui se développent entre les deux matériaux permettent à l'interface de transmettre des contraintes.

Notre étude consistait à déterminer que ce paramètre jouait un rôle dans la cohésion des polymères dans une morphologie bicomposante cœur/gaine dans un premier temps, puis îles-en-mer dans un second temps. Il s'est avéré d'après l'étude bibliographique que le placement des polymères jouait un rôle prépondérant. L'approche scientifique utilisée se base sur l'analyse des propriétés mécaniques, viscoélastiques et morphologiques des fibres. Aucune littérature sur le filage bicomposant ne s'est basée sur l'analyse des propriétés viscoélastiques. L'étude est donc réalisée sur la sélection des polymères à mettre en œuvre en vue de l'application définie.

Concernant la morphologie à une seule interface cœur/gaine, les propriétés mécaniques en traction uniaxiale de l'association $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ sont renforcées contrairement à celles de l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. La comparaison des résultats expérimentaux à un modèle théorique basé sur une cohésion parfaite entre les composants confirme ce résultat. L'observation microscopique valide également la faible cohésion entre les matériaux de la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ avec la présence de cavités à l'interface formées lors du refroidissement de la structure. Ces résultats sont attribués à la différence de propriétés thermiques entre les matériaux. En effet, le PA6 cristallise à plus haute température et le PP à plus basse température, ce qui modifie ses conditions de cristallisation quand le PA6 l'entoure. Le PP présent à l'extérieur de la structure permet au contraire de renforcer la zone interfaciale et de faciliter le transfert des contraintes à l'interface. De plus, le rapprochement des maxima de $\tan \delta$ permet de rendre compte de l'influence mutuelle entre les composants de la fibre.

Le passage d'une structure à une interface à une morphologie complexe 37 îles-en-mer montre des résultats identiques. En effet, les propriétés mécaniques et les observations microscopiques de la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ confirment le résultat obtenu sur la morphologie cœur/gaine avec le renforcement mécanique de l'interface. La comparaison des propriétés viscoélastiques avec celui prédit par un modèle théorique sur la cohésion parfaite entre les composants valide également les résultats précédents. Ainsi, l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$

favorise la séparation des composants contrairement à l'association $PA_{6_{\text{files}}}PP_{\text{mer}}$ dans des proportions massiques identiques.

Le **Chapitre D** consistera à valider la pertinence des résultats en vue de l'obtention des fibres fines. La mise en œuvre des voiles nontissés par deux procédés de fabrication sera étudiée et la fracturation des voiles réalisée.

Références bibliographiques

- [1] H. Tadokoro, Structure and Properties of Crystalline Polymers, Polym. Rev. 25 (1984) 147-164. doi:10.1016/0032-3861(84)90321-5.
- [2] O.V. Hatada, Tatsuki Kitayama, Macromolecular design of polymeric materials, 1997.
- [3] D.J. MEIER, éd., Molecular Basis of Transitions and Relaxations, Gordon and Breach Science Publishers, 1978.
- [4] J.M. Schultz, Microstructural Aspects of Failure in Semicrystalline Polymers., Polym. Eng. Sci. 24 (1983) 770-785. doi:doi: 10.1002/pen.760241007.
- [5] A.. KINLOCH, R.. YOUNG, Fracture Behaviour of polymers, 1995.
- [6] S. Wu, Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer: Interfacial and Rheological Effects, Polym. Eng. Sci. 27 (1987) 335-343. doi:10.1002/pen.760270506.
- [7] K. Anand K, C. Vasile, Handbook of Polymer Blends and Composites, iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [8] E. HELFAND, Y. TAGAMI, Theory of the Interface between Immiscible Polymers, Polym. Lett. 9 (1971) 741-746.
- [9] G. Fragneto, Réflectivité de neutrons : exemples d'études des systèmes en matière molle, École thématique la Société Française la Neutron. 11 (2010) 89-100. doi:10.1051/sfn/201011006.
- [10] R. Schach, Y. Tran, A. Menelle, C. Creton, Role of chain interpenetration in the adhesion between immiscible polymer melts, Macromolecules. 40 (2007) 6325-6332. doi:10.1021/ma0707990.
- [11] R. Valette, Etude de la stabilité de l'écoulement de poiseuille de fluide viscoélastiques, 2001.
- [12] T. Ge, G.S. Grest, M.O. Robbins, Structure and Strength at Immiscible Polymer Interfaces, ACS Macro Lett. (2013) 882-886. doi:doi.org/10.1021/mz400407.
- [13] M. Dasdemir, B. Maze, N. Anantharamaiah, B. Pourdeyhimi, Influence of polymer type, composition, and interface on the structural and mechanical properties of core/sheath type bicomponent nonwoven fibers, J. Mater. Sci. 47 (2012) 5955-5969. doi:10.1007/s10853-012-6499-7.

- [14] S. Houis, New Functional Bicomponent Fibers with Core/Sheath- Configuration Using Poly(phenylene sulfide) and Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 1757-1767. doi:DOI 10.1002/app.26846.
- [15] S.A. Arvidson, K.C. Wong, R.E. Gorga, S.A. Khan, Structure, molecular orientation, and resultant mechanical properties in core/ sheath poly(lactic acid)/polypropylene composites, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 791-800. doi:10.1016/j.polymer.2011.12.042.
- [16] R. Faria, J.C. Duncan, R.G. Brereton, Dynamic mechanical analysis and chemometrics for polymer identification, *Polym. Test.* 26 (2007) 402-412. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.12.012.
- [17] R.P. Wool, *Polymer Interfaces: Structure and Strength*, 1995.
- [18] R.H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation - a review, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1123-1133. doi:10.1016/0032-3861(85)90240-X.
- [19] M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama, Mechanical properties and fine structure of drawn polymers, *J. Polym. Sci. C*. 15 (1967) 263-281. doi:10.1002/polc.5070150118.
- [20] Norme ISO 5079, (1995). <https://www.afnor.org/norme/iso-50791995/fibres-textiles-determination-de-la-force-de-rupture-et-de-l-allongement-de-rupture-des-fibres-individuelles/article/692565/xs005352> (consulté le 7 juillet 2016).
- [21] T. Instruments, DMA Q800, (s. d.). <http://www.tainstruments.com/q800/> (consulté le 22 août 2016).
- [22] N. Fedorova, Investigation of the utility of islands-in-the-sea bicomponent fiber technology in the spunbond process, 2006.
- [23] Y.B. Choi, S.Y. Kim, Effects of interface on the dynamic mechanical properties of PET/nylon 6 bicomponent fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2083-2093. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991121)74:8<2083::AID-APP25>3.0.CO;2-G.

Chapitre D

CHAPITRE D. Élaboration des fibres fines par l'intermédiaire des voiles nontissés

1	Mise en œuvre des voiles nontissés.....	168
1.1	<i>Mise en œuvre par le procédé de cardage par voie sèche.....</i>	169
1.1.1	Matériaux	169
1.1.2	Principe du procédé de cardage.....	172
1.2	<i>Mise en œuvre par le procédé spunbond</i>	175
1.2.1	Principe du procédé spunbond	175
1.2.2	Conditions de mise en œuvre	177
1.2.3	Influence du rapport massique dans la morphologie 37 îles-en-mer	179
2	Dissociation des fibres constituant les voiles nontissés	180
2.1	<i>Principe de dissociation des fibres par le procédé d'hydroliage</i>	180
2.2	<i>Techniques de caractérisation indirecte de la fracturation</i>	183
2.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	183
2.2.2	Mesure de perméabilité à l'air.....	184
2.2.3	Propriétés mécaniques en traction uniaxiale	186
3	Résultats	187
3.1	<i>Fracturation des voiles nontissés cardés.....</i>	187
3.1.1	Mesure des propriétés structurelles des nontissés	187
3.1.2	Analyse de la perméabilité à l'air.....	188
3.1.3	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	190
3.1.4	Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale.....	192
3.1.5	Conclusion partielle.....	193
3.2	<i>Fracturation des voiles nontissés spunbond.....</i>	194
3.2.1	Mesure des propriétés structurelles des nontissés	194
3.2.2	Analyse de la perméabilité à l'air.....	195
3.2.3	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	199
3.2.4	Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale.....	201

3.2.5 Conclusion partielle.....	203
4 Conclusion.....	203
Références bibliographiques	205

CHAPITRE D. Élaboration des fibres fines par l'intermédiaire des voiles nontissés

Préambule

L'étude portant sur l'évaluation de la forme de l'interface présentée dans le **Chapitre B** a permis de sélectionner l'association de polymères PP₂₅/PA6 pour assurer une répartition équilibrée dans la morphologie de la fibre bicomposante. Afin de faciliter la séparation des composants, l'étude du **Chapitre C** sur l'influence du placement des matériaux a permis de démontrer que dans les proportions massiques identiques, les polymères PP et PA6 ont une cohésion faible quand le PA6 est placé à l'extérieur de la structure. Ainsi d'après nos résultats, la combinaison optimale des polymères qui permet l'obtention de fibres fines par fracturation est l'association PP_{îles}PA6_{mer}.

Dans ce chapitre, nous proposons de valider ces résultats sur la sélection des polymères à mettre en œuvre en vue de l'obtention de fibres fines à morphologie 37 îles-en-mer. Pour cela, nous nous intéresserons à la mise en œuvre des voiles nontissés constitués de fibres issues du filage bicomposant dans un premier temps. Nous transposerons ces formulations au procédé spunbond dans un second temps afin de comparer les deux technologies de mise en œuvre. La fracturation par hydroliage est réalisée pour évaluer la diminution du diamètre selon le placement des matériaux dans la structure bicomposante.

1 Mise en œuvre des voiles nontissés

Cette première partie est consacrée aux techniques de mise en œuvre des voiles nontissés en vue de la séparation des composants des fibres bicomposantes par fracturation. Deux procédés de mise en œuvre sont étudiés : le procédé de cardage par voie sèche et le procédé spunbond. Tous les paramètres de mise en œuvre sont fixés et seul le placement des matériaux dans la morphologie des fibres varie : l'influence de ce placement sur la fracturation des voiles sera ainsi étudiée.

1.1 Mise en œuvre par le procédé de cardage par voie sèche

1.1.1 Matériaux

La mise en œuvre des voiles nontissés par le procédé de cardage implique une alimentation en matières premières composées de fibres avec des caractéristiques spécifiques. En effet, les fibres possèdent une longueur de 40 mm et sont texturées avant leur passage en carde pour éviter leur enroulement sur les tambours de la carde. Le procédé est décrit dans la section suivante.

Afin de répondre à ce cahier des charges, les filaments issus du filage multicomposant sont réduits en fibres plus courtes. Les propriétés des filaments sont identiques à celles décrites dans le **Chapitre C**. Le titre est fixé à 6,2 dtex par brin pour les deux associations de polymères : $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$, et les matériaux sont mis en œuvre dans les proportions massiques 50/50 (%). La transformation des filaments en fibres consiste en une première étape de texturation où les filaments sont regroupés en un câble afin de subir un frisage avant d'être coupés pour atteindre une longueur définie de fibres. Le câble doit avoir un titre de l'ordre de 33000 dtex, valeur requise par la boîte de frisage. Comme le multifilament issu du filage multicomposant est constitué de 36 brins, le titre est de seulement 223 dtex. Ainsi, pour atteindre la densité linéique requise, une trentaine de kilogrammes de filaments est produite et les bobines sont ensuite assemblées comme représenté dans la **Figure D1**.



Figure D1 : Assemblage des bobines de filaments issus du filage bicomposant

Une fois les bobines déroulées et regroupées en un câble, ce dernier passe par un four vapeur pour subir un traitement thermique qui a pour effet de détendre les filaments et éviter leur relaxation avant l'étape de frilage. Cette dernière consiste à comprimer le câble autour de cylindres et lui conférer un frilage qui permettra de faciliter le passage ultérieur en carde. Le frilage est fixé grâce à l'étape de séchage et le câble est prêt à être découpé comme illustré dans la **Figure D2**.



Figure D2 : Formation du câble de filaments bicomposants pour le procédé de cardage

Le câble est ensuite coupé en longueur contrôlée de 40 mm. Le principe de coupe est décrit dans la **Figure D3**. Le câble est initialement enroulé autour d'une bobine de coupe rotative qui contient des lames dont le nombre détermine la longueur de coupe. Une fois que la bobine à lames tourne, le câble de filaments s'accumule autour grâce à une roue de pression. Les fibres sont coupées et passent entre les lames pour être collectées sous les disques.

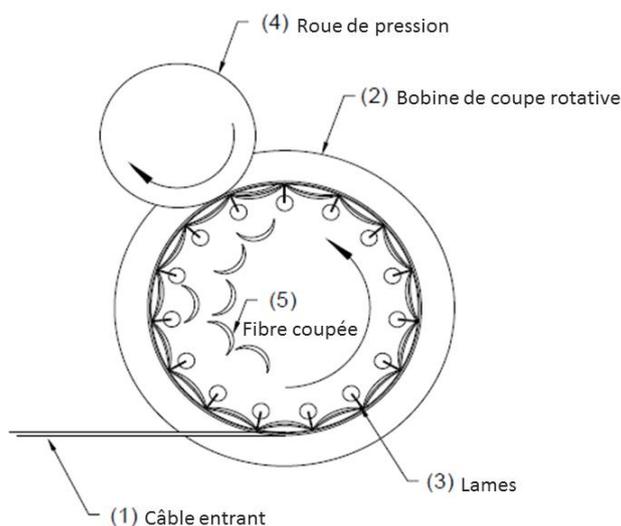


Figure D3 : Description de la coupe du câble de filaments

Un exemple de fibres $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ frisées est donné dans la **Figure D4**.



Figure D4 : Cliché obtenu au microscope optique des fibres $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ après les étapes de frisage et de coupe

1.1.2 Principe du procédé de cardage

Les cardes permettent de séparer les fibres dans un premier temps pour faciliter leur orientation dans le sens machine (MD) afin d'obtenir des voiles composés de fibres réparties de façon homogène sur toute la surface. Les sens de production du voile sont décrits dans la **Figure D5**. Le sens MD (Machine Direction), correspond au sens de production du voile et le sens CD (Cross Direction) au sens transversal de production.

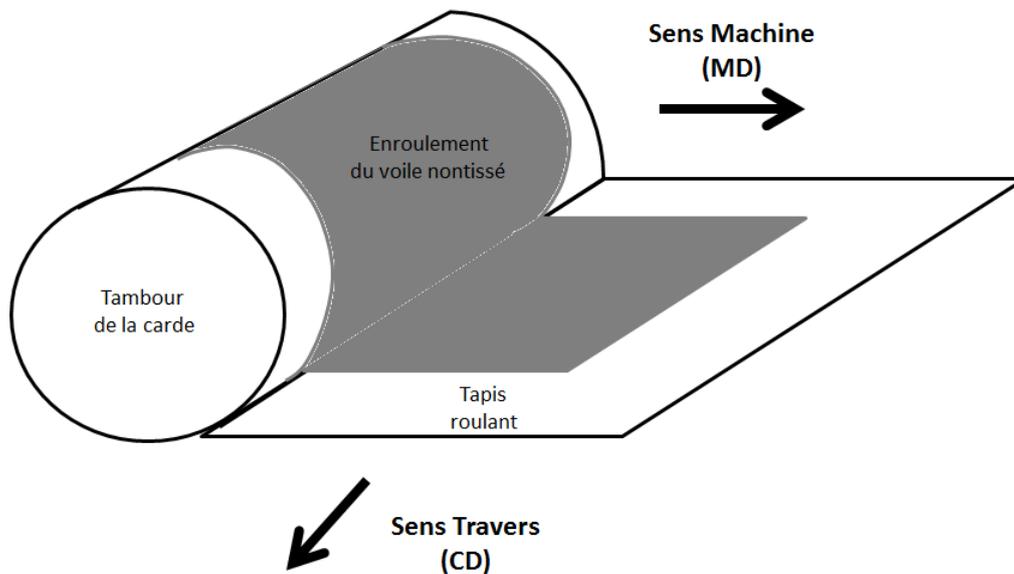


Figure D5 : Schéma descriptif des sens de production des voiles nontissés

L'avantage du procédé de cardage est de transformer des fibres issues du filage bicomposant en voiles nontissés. L'inconvénient du procédé est la fabrication de voiles épais et non légers. Dans le cadre de notre étude à des fins de filtration de l'air, nous avons travaillé sur la production de voiles les plus légers possibles, mais également homogènes. La ligne de cardage présente au CETI est représentée dans la **Figure D6**.



Figure D6 : Ligne de cardage du CETI (Andritz)

Afin d'assurer l'alimentation de la carte pour la production des voiles, les fibres subissent au préalable une étape dite d'ouvraison. La séparation des fibres est requise pour obtenir un voile homogène sur toute sa longueur. L'ouvraison des fibres consiste en une opération mécanique qui fait intervenir des cylindres rotatifs recouverts de pointes qui séparent les fibres. Différents types d'ouvraison peuvent exister comme représentés dans la **Figure D7**, et la première technique universelle est disponible au CETI.

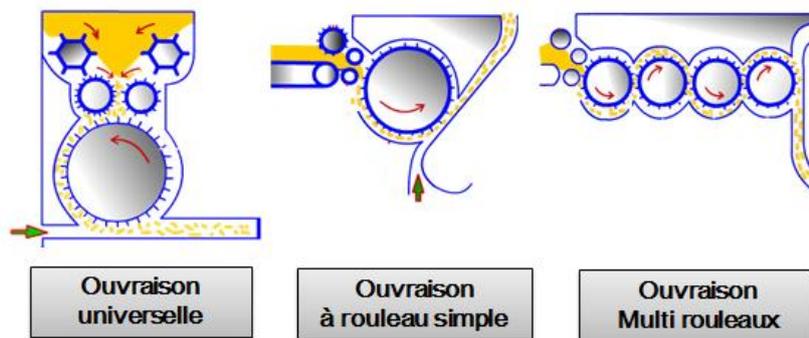


Figure D7 : Techniques d'ouvraison des fibres avant le passage en carte [1]

La carte est alimentée en fibres ouvertes qui sont transformées en un voile dont les fibres sont démêlées et peignées. En effet, le procédé de cardage fait intervenir des tambours rotatifs et des cylindres de plus petite taille dont la fonction est de transporter la matière et disposer les fibres parallèlement. Le schéma est décrit dans la **Figure D8**.

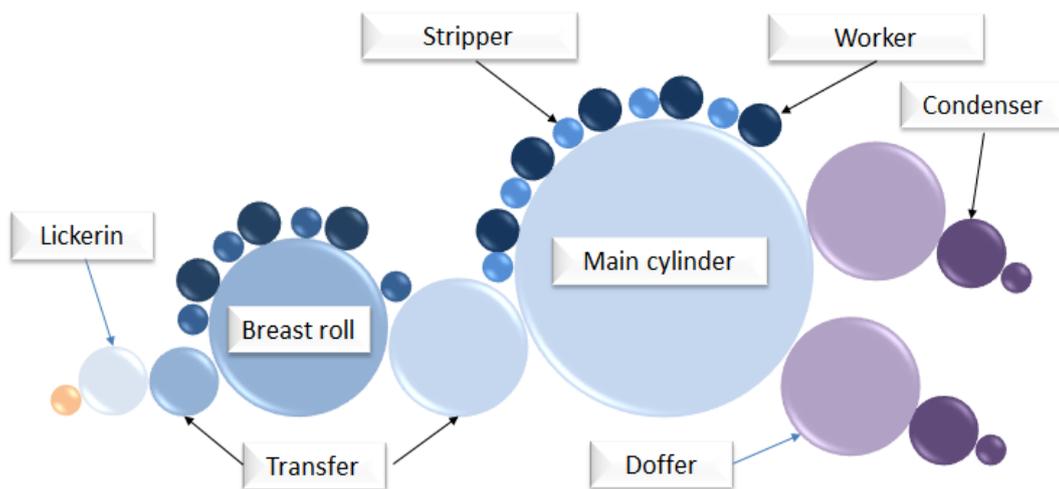


Figure D8 : Schéma du procédé de cardage [1]

Les tambours et les cylindres sont recouverts de pointes métalliques qui permettent de peigner la matière. En sortie de carte, le voile obtenu est constitué de fibres parallèles disposées de façon homogène. Afin d'atteindre la masse surfacique visée, une étape de nappage qui consiste à recouvrir des épaisseurs de voile est réalisée. Le nontissé est ainsi produit avec des fibres distribuées de façon homogène sur toute la surface. Cependant par souci de manipulation, le voile est consolidé mécaniquement par l'aiguilletage. Le voile traverse deux plateaux d'aiguilles animés d'un mouvement de va-et-vient qui pénètrent le voile afin d'entremêler les fibres comme décrit dans la **Figure D9**. L'aiguilletage permet ainsi de créer des ponts de fibres verticaux entre les différentes nappes afin de les maintenir ensemble.

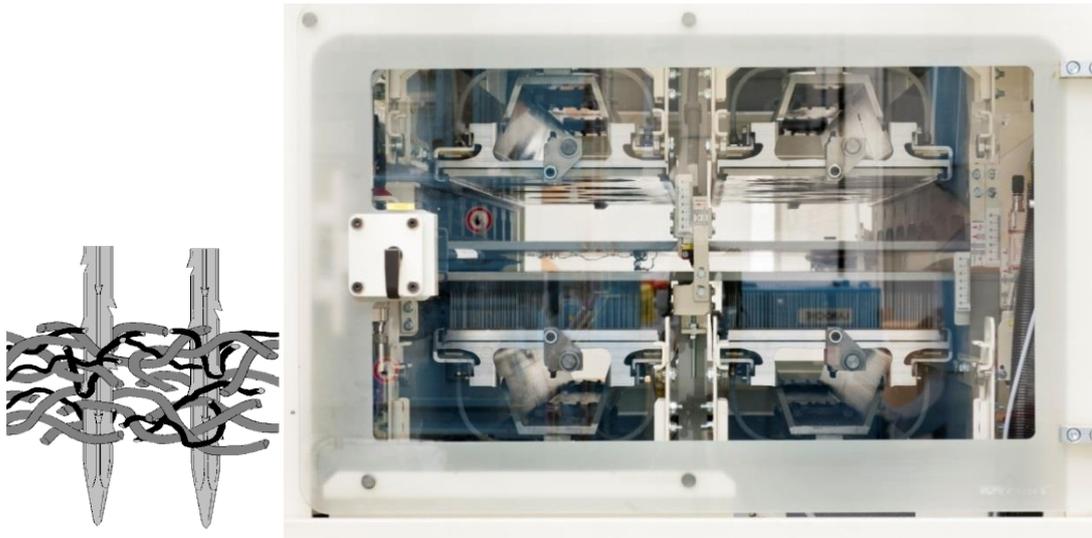


Figure D9 : (a) Entremêlement des fibres par des aiguilles (b) Procédé d'aiguilletage

Deux voiles sont produits à partir du procédé de cardage ; le premier est constitué des fibres $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$ et le deuxième des fibres $PA6_{\text{filés}}PP_{\text{mer}}$. Afin d'évaluer l'influence du placement des polymères sur la fracturation ultérieure des fibres, les voiles ont une masse surfacique fixe de l'ordre de 75 g.m^{-2} .

1.2 Mise en œuvre par le procédé spunbond

1.2.1 Principe du procédé spunbond

Contrairement au procédé de cardage, le procédé spunbond est un procédé par voie fondue. Il est alimenté par des granulés de polymères qui sont extrudés puis filés *via* une filière à géométrie définie. Le procédé spunbond du CETI représenté dans la **Figure D10** permet l'obtention de voiles nontissés composés de fibres bicomposantes. Après coextrusion des polymères pour former des filaments à morphologie bicomposante, les fils sont refroidis par les deux caissons de refroidissement puis étirés à travers le canal d'étirage. Pour contrôler l'étirage des filaments, la hauteur de filage correspondant à la distance entre la sortie de filière et le canal d'étirage est réduite progressivement pour avoir un diamètre de filament fin. Une

fois les fils étirés, ceux-ci sont déposés sur le tapis (**Figure D11**) à l'aide d'aspirateurs situés en dessous du tapis.

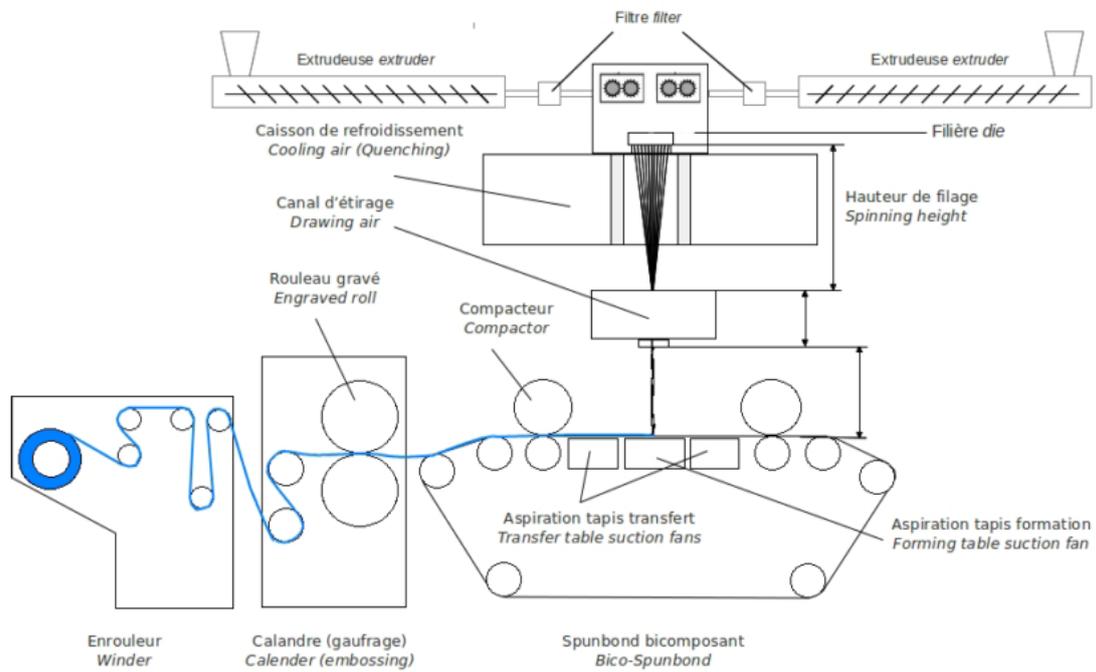


Figure D10 : Principe du procédé spunbond par voie fondue [1]

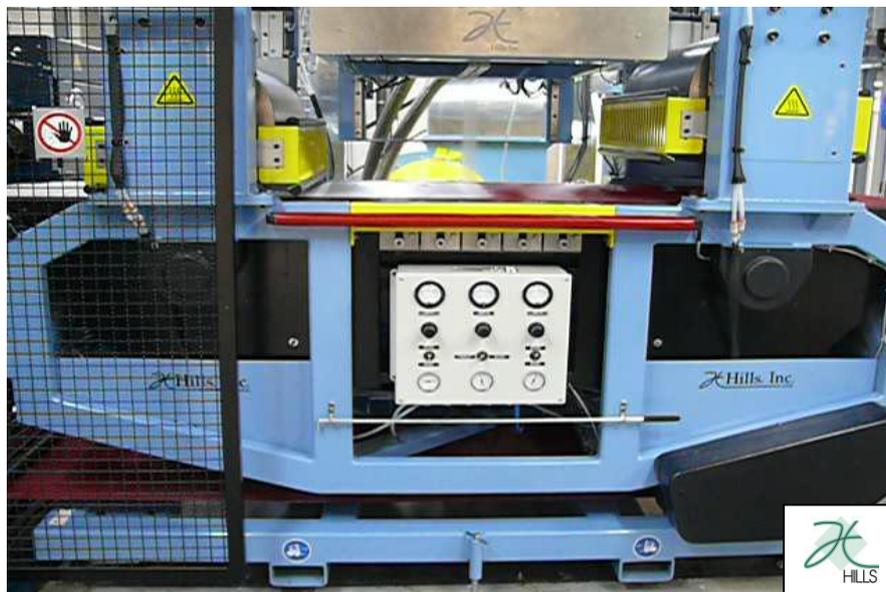


Figure D11 : Formation d'un voile nontissé par dépôt des filaments sur le tapis du procédé spunbond du CETI (Hills Incorporation)

1.2.2 Conditions de mise en œuvre

Dans le but d'obtenir des voiles comparables avec ceux du procédé de cardage, il est primordial de contrôler la masse surfacique finale du voile et les propriétés des fibres bicomposantes qui doivent posséder les mêmes caractéristiques que celles issues du filage multicomposant. En effet, l'objectif de notre étude réside dans l'influence du placement des matériaux PP et PA6 dans la morphologie 37 îles-en-mer sur la séparation ultérieure des composants.

Comme pour le filage bicomposant, le procédé de spunbond est composé de deux extrudeuses et d'un pack de filage constitué d'un bloc de répartition, des plaques de distribution selon la morphologie souhaitée et de la filière. La configuration du pack de filage est plus large et le nombre de trous plus important. Pour le filage de filaments bicomposants à morphologie 37 îles-en-mer, la filière contient 1509 trous, et le débit total est réparti de manière équilibrée à l'aide des pompes placées en amont de la filière. Les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés sont identiques à celles des produits utilisés dans les **Chapitre B** et **Chapitre C**. Les profils de température de chaque extrudeuse ont été ajustés par rapport à ceux utilisés dans le procédé de filage car la géométrie du pack de filage implique un temps de séjour plus long des polymères. Toutefois, nous avons vérifié au préalable que le rapport des viscosités des polymères était proche de 1. Le **Tableau D1** récapitule les profils de température des polymères dans chacune des extrudeuses.

Polymère	Températures Extrudeuse (°C)			Température Pompes (°C)	Température Pack de filage (°C)
	Zone ₁	Zone ₂	Zone ₃		
PP	200	220	230	240	245
PA6	225	230	240	250	245

Tableau D1 : Profils de températures pour les matériaux PP et PA6

Le débit total est fixé à 0,6 g.min⁻¹ par trou. Le diamètre des filaments constituant le voile est contrôlé de façon à avoir des caractéristiques de fils identiques à ceux issus du filage multicomposant. Ainsi, le diamètre des filaments est déterminé à l'aide de l'**Équation D1** [2]:

$$D = \sqrt{\frac{Q \times 4}{\pi \times \rho \times V_f}} \quad \text{Équation D1}$$

Avec D le diamètre du filament (m), Q le débit total (g.min⁻¹ par trou), ρ la masse volumique (g.m⁻³), V_f la vitesse du filament (m.min⁻¹)

Le diamètre souhaité est de l'ordre de 25 μm correspondant à un titre de filament proche de 6,2 dtex. La masse surfacique du voile est principalement gouvernée par le débit total et la vitesse du tapis selon l'**Équation D2** [2]:

$$G = \frac{Q}{L \times V_t} \times \frac{1000}{60} \quad \text{Équation D2}$$

Avec G la masse surfacique (g.m⁻²), Q le débit total (kg.h⁻¹), L la laize (m) et V_t la vitesse du tapis (m.min⁻¹).

La masse surfacique est fixée à 75 g.m⁻²; les voiles obtenus par le procédé spunbond auront les mêmes caractéristiques structurales que ceux obtenus par le procédé de cardage. Cependant, les voiles issus du procédé spunbond ne subiront aucune consolidation mécanique contrairement aux voilés cardés qui ont été pré-aiguilletés pour faciliter leur manipulation.

1.2.3 Influence du rapport massique dans la morphologie 37 îles-en-mer

Afin de comparer les voiles cardés à ceux obtenus par le procédé spunbond, le rapport massique entre les matériaux est fixé à 50/50 (%). En effet, les voiles cardés sont mis en œuvre à partir des filaments issus du filage bicomposant. Les études (**Chapitre B** et **Chapitre C**) sur les propriétés intrinsèques influant le procédé de filage n'ont été conduites que dans les conditions où les polymères sont extrudés dans des proportions massiques identiques. Cependant, nous nous sommes intéressés à l'analyse de l'influence du rapport massique en fonction du placement des matériaux dans la morphologie îles-en-mer. Cette analyse n'est pas réalisée pour le procédé de cardage car l'alimentation en matières premières nécessite plusieurs étapes dont la production en masse de filaments par le procédé de filage multicomposant, la texturation et la coupe des filaments.

Avant de former le voile, la morphologie bicomposante 37 îles-en-mer est contrôlée en sortie de filière en réalisant une coupe transversale des filaments qui est analysée par microscopie optique. La technique expérimentale est identique à celle utilisée dans le **Chapitre B**.

La **Figure D12** présente les clichés microscopiques des filaments des deux associations $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ dans des proportions massiques identiques.

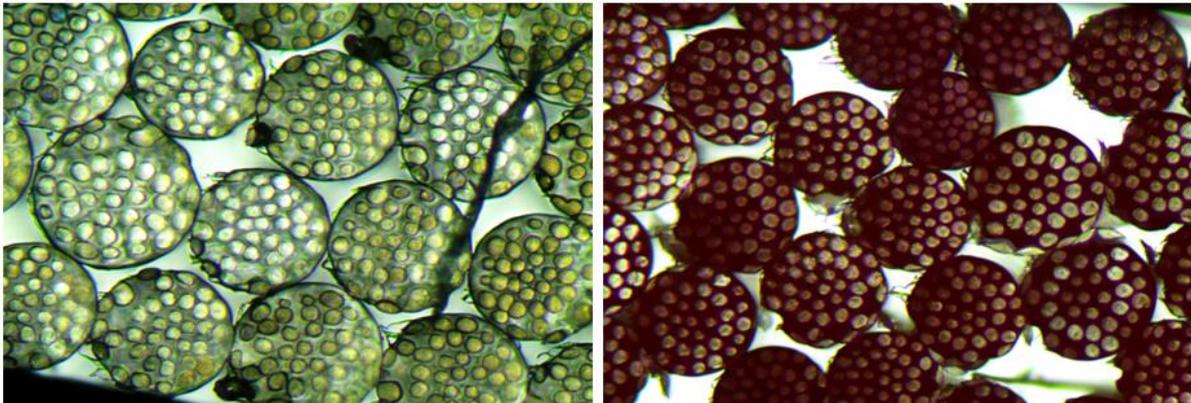


Figure D12 : Coupes transversales réalisées au microscope optique (Grossissement x20) des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ (a) et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ (b) issus du procédé spunbond par voie fondue

Le nombre d'îles dans la structure est respecté et la morphologie ne présente pas de défauts dus à une mauvaise répartition des polymères. Notons qu'une distribution irrégulière des polymères dans la structure conduit à la disparition ou à la fusion des îles. Cette observation est attribuée à la différence de viscosité entre les matériaux bien que le rapport de viscosités ait été contrôlé par analyse rhéologique [3].

Le meilleur compromis entre l'obtention d'une morphologie correcte sans défauts et la variation des proportions massiques est obtenu avec un rapport massique de 65 % d'îles et de 35 % de mer et inversement.

2 Dissociation des fibres constituant les voiles nontissés

Cette partie est consacrée à la fracturation des fibres constituant les voiles nontissés obtenus par le procédé de cardage par voie sèche et ceux obtenus par le procédé spunbond par voie fondue. Le principe du procédé de fracturation est décrit dans un premier temps, suivi de la méthode expérimentale de caractérisation indirecte de la fracturation et donc de la diminution du diamètre des fibres.

2.1 Principe de dissociation des fibres par le procédé d'hydroliage

Le procédé d'hydroliage permet de consolider les voiles nontissés, mais aussi de séparer mécaniquement les fibres constituant les voiles. Le principe repose sur des jets d'eau qui sont propulsés sous haute pression à travers le voile qui devient à son tour plus résistant et consolidé car l'entremêlement des fibres est favorisé. La **Figure D13** décrit le procédé d'hydroliage et la **Figure D14** son principe.

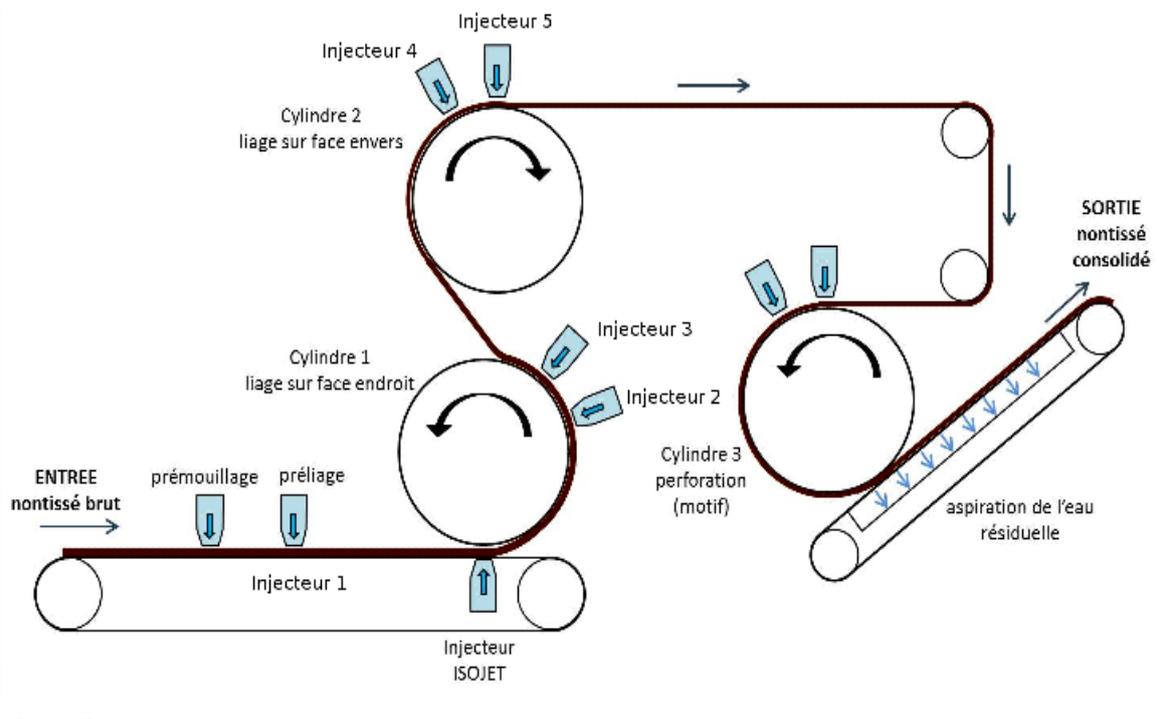


Figure D13 : Schéma du procédé d'hydroliage [1]

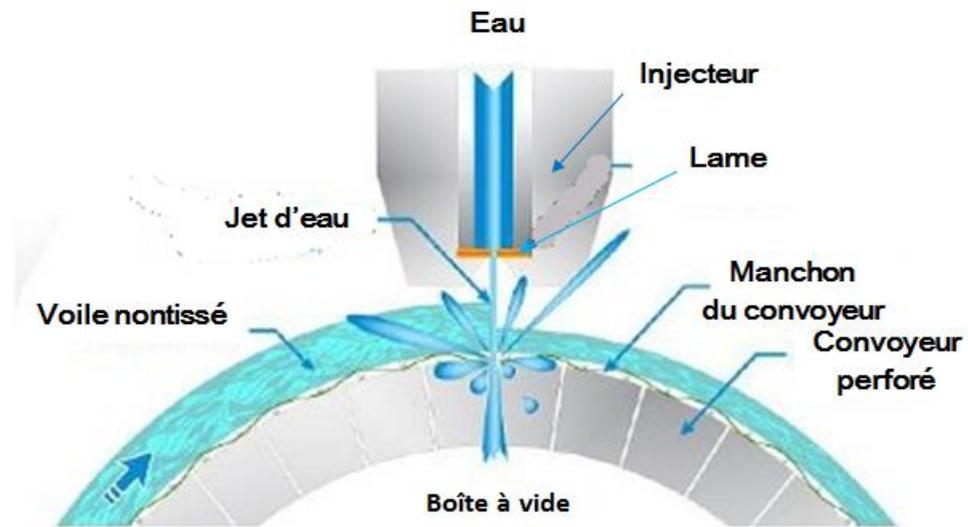


Figure D14 : Schéma du principe du procédé d'hydroliage [1]

Nous avons travaillé sur la machine d'hydroliage du CETI (**Figure D15**) qui est composée de trois cylindres dont les deux premiers permettent de consolider le voile par ses deux faces. Des injecteurs sont positionnés de part et d'autre de la machine pour assurer la répartition de l'énergie des jets d'eau. La pression peut varier de 10 à 300 bars. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes limités à quatre pressions : 60, 80, 110 et 200 bars. Une pression plus faible n'avait aucune incidence sur le voile et une pression trop élevée le déchirait. Afin d'assurer la stabilité des jets d'eau pour qu'ils transmettent le maximum d'énergie, des lames sont disposées à l'intérieur des injecteurs (**Figure D16**). Ainsi, les jets d'eau passent par les trous (ou buses) des lames d'hydroliage qui sont espacés de 0,6 mm pour éviter les interactions parasites entre les jets d'eau. Ces trous ont un diamètre fixe de 120 µm afin de transmettre des jets d'eau d'une énergie suffisante pour fracturer la structure. Pour favoriser l'éclatement des fibres, la force d'impact est définie comme la force transmise par chaque trou de la lame d'hydroliage sur le voile. Elle peut être évaluée par l'**Équation D3** [2]:

$$F_{impact} = \frac{\pi}{2} \times d^2 \times 10^5 \times P \quad \text{Équation D3}$$

Avec d le diamètre des trous des lames d'hydroliage (m) et P la pression d'hydroliage (bars)

Un seul passage à l'hydroliage est effectué. Par la suite, le voile est séché à l'aide d'un four conditionné à une température de 50°C pendant une heure afin d'éviter toute fusion des polymères.

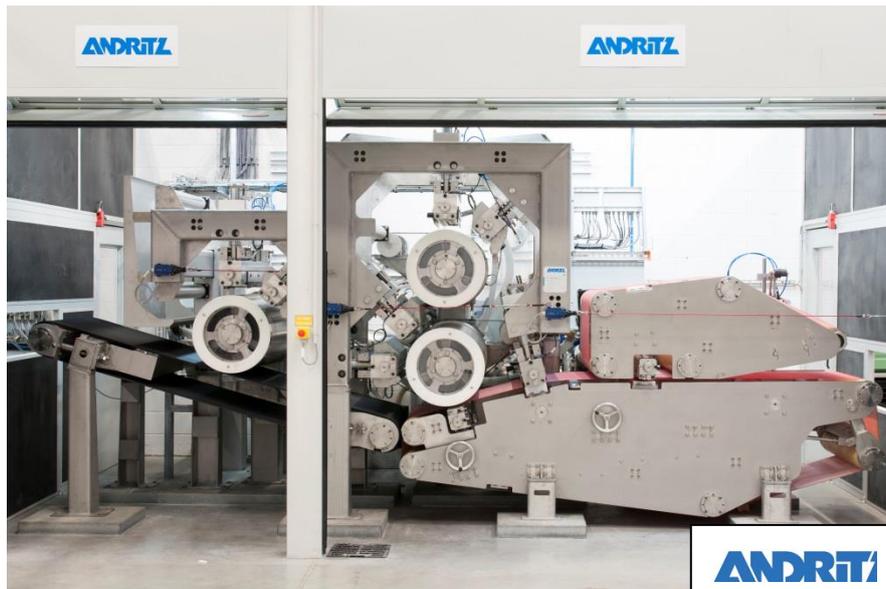


Figure D15 : Procédé d'hydroliage du CETI



Figure D16 : Exemples de lames utilisées dans le procédé d'hydroliage du CETI

2.2 Techniques de caractérisation indirecte de la fracturation

2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation microscopique d'échantillons de voiles nontissés avant et après hydroliage est réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit dans le **Chapitre B**. Les coupes sont

effectuées sur la surface des voiles nontissés. La microscopie électronique à balayage permet d'observer la fracturation des fibres après hydroliage. Cependant, la mesure directe du diamètre est limitée car la résolution des images obtenues à fort grossissement n'est pas représentative. Les clichés microscopiques sont réalisés à toutes les pressions étudiées et aussi avant hydroliage correspondant à la référence.

2.2.2 Mesure de perméabilité à l'air

En gardant les paramètres (compacité et épaisseur) fixes, la diminution du diamètre des fibres permet d'augmenter l'efficacité de filtration et donc diminuer la perméabilité à l'air des voiles nontissés [4,5]. Ainsi, la mesure de cette donnée permettra d'évaluer la qualité d'obtention de fibres fines.

2.2.2.1 Détermination des caractéristiques structurelles des voiles

Avant toute mesure de perméabilité à l'air, il est primordial de vérifier les propriétés physiques des voiles tels que la masse surfacique, l'épaisseur et la compacité (**Équation D4**). Ces caractéristiques sont évaluées en prélevant 9 échantillons d'une surface égale à 1 dm² à l'aide d'un emporte-pièce circulaire selon la **Figure D17**. Ainsi, l'homogénéité de distribution des fibres est vérifiée sur toute la surface du voile. Les échantillons sont ensuite pesés à l'aide d'une balance Sartorius AX 224 ($\pm 10^{-4}$ g) pour déterminer la masse surfacique.

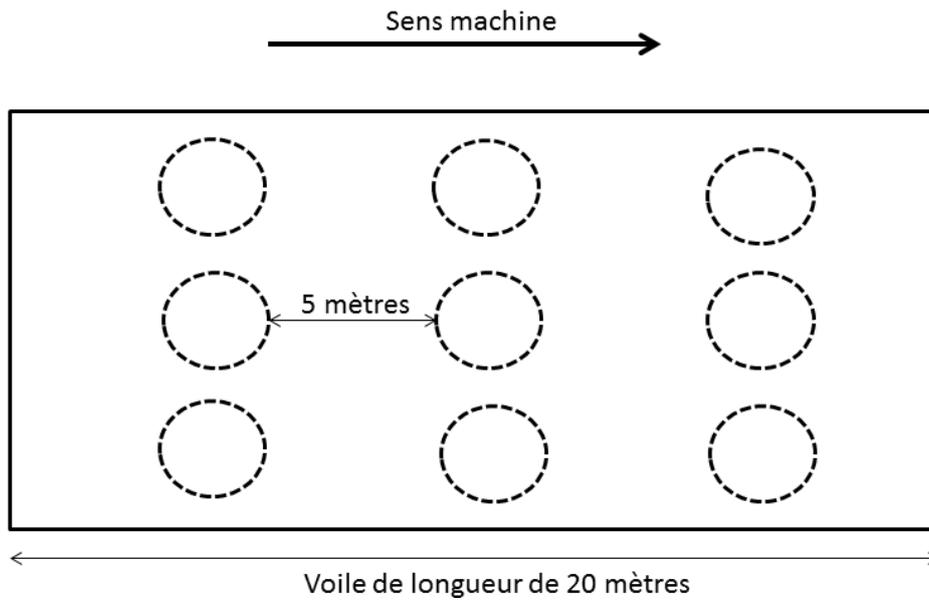


Figure D17 : Prélèvement des échantillons sur la longueur du voile

L'épaisseur est mesurée sur des échantillons prélevés selon le même dispositif avec un appareil VVC 2000 où la pression exercée est de 0,02 kPa, conformément à la norme ISO 9073-2 §5 [6].

La compacité est définie comme le rapport du volume de matière sur le volume total d'un voile nontissé. Elle est déterminée par l'**Équation D4** :

$$\alpha = \frac{G}{10^{-3} \times \rho \times Z} \quad \text{Équation D4}$$

Avec α la compacité (%), G la masse surfacique (g.m^{-2}), ρ la masse volumique des fibres (g.cm^{-3}), Z l'épaisseur (mm).

2.2.2.2 Perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air est définie comme la capacité du voile nontissé à laisser passer l'air à travers la structure. Elle nous donnera de ce fait une information précieuse sur l'efficacité de filtration de nos voiles. En effet, plus le diamètre des fibres est faible, plus la perméabilité à l'air diminue et l'efficacité de filtration augmente [5]. La mesure de perméabilité à l'air est effectuée sur un appareil TEXTTEST FX 3300 dont la perte de charge d'aspiration est fixée à 200 Pa selon la norme ISO 9237 [7].

2.2.3 Propriétés mécaniques en traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale sont analysées pour déterminer l'effet de l'hydroliage sur les voiles. En effet, l'augmentation de la pression consolide les voiles, ce qui montre un entremêlement des fibres plus important.

Des bandes de voiles de 5 cm de largeur et de 25 cm de longueur sont découpées dans le sens machine (MD) et dans le sens travers (CD). Trois échantillons pour chaque sens sont caractérisés pour toutes les pressions étudiées. Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur un dynamomètre INSTRON disponible au CETI. La vitesse de déplacement est fixée à 100 mm.min⁻¹, la distance entre les mâchoires à 200 mm et la largeur des bandes à 50 mm selon la norme WSP 110.4 B [8]. Un capteur de forces de 500 N est utilisé. La force maximale est relevée pour chaque échantillon, et la contrainte maximale est évaluée à l'aide de l'Équation D5 :

$$\tau = \frac{F}{Z \times l} \times 10^{-6} \quad \text{Équation D5}$$

Avec τ la contrainte maximale (MPa), F la force maximale (N), Z l'épaisseur (m), l la largeur de la bande de voile (m).

3 Résultats

L'objectif de l'étude est de séparer les composants des fibres bicomposantes constituant les voiles cardés dans un premier temps, et ceux obtenus par le procédé spunbond dans un second temps. Dans le **Chapitre C**, nous avons mis en évidence l'influence du placement des polymères dans la structure 37 îles-en-mer sur la séparation ultérieure des composants. Ainsi, dans les proportions massiques identiques, l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ favorise la fracturation de la fibre et donc la diminution des diamètres finaux. La fracturation par hydroliage des voiles issus du procédé de cardage et de ceux du procédé spunbond est évaluée pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ afin de valider la pertinence de nos résultats. La mesure de perméabilité à l'air, les observations au MEB et les propriétés mécaniques permettent de caractériser indirectement la diminution du diamètre des fibres constituant les voiles.

3.1 Fracturation des voiles nontissés cardés

3.1.1 Mesure des propriétés structurelles des nontissés

Le placement des polymères dans la structure îles-en-mer est le seul paramètre variable. Ainsi, les voiles nontissés produits à partir des fibres bicomposantes ont leurs propriétés structurelles fixes (Compacité et épaisseur). Toutefois, il convient de vérifier ces données qui peuvent influencer sur les résultats d'analyse de perméabilité à l'air. La **Figure D18** représente les propriétés structurelles des voiles.

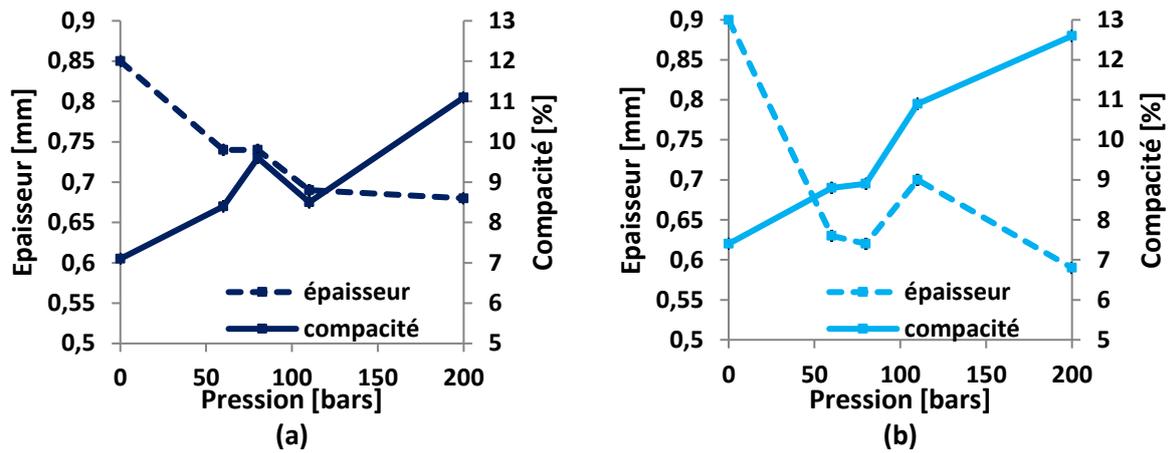


Figure D18 : Propriétés structurales des nontissés cardés à morphologie 37 îles-en-mer :
(a) PA6_{îles}PP_{mer} et (b) PP_{îles}PA6_{mer}

Pour les deux associations de matériaux, la compacité augmente avec la diminution de l'épaisseur. L'énergie d'hydroliage est donc supposée être transmise dans son intégralité au nontissé.

3.1.2 Analyse de la perméabilité à l'air

Les voiles obtenus par le procédé de cardage sont constitués des filaments issus du filage bicomposant préalablement transformés en fibres. La **Figure D19** représente l'évolution de la perméabilité à l'air en fonction de la pression pour les deux associations de polymères étudiées PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer}.

Les échantillons à la pression de 0 bars représentent les voiles avant leur passage à l'hydroliage et sont pris pour référence pour l'évaluation de la qualité de fracturation des fibres. D'après la **Figure D19**, les deux associations de polymères présentent une diminution de la perméabilité à l'air avec l'augmentation de la pression. Cette diminution est plus importante pour le couple PP_{îles}PA6_{mer}.

La comparaison des valeurs de perméabilité à l'air des échantillons référence (à 0 bars) montre une différence entre les deux associations de polymères. Les voiles présentaient pourtant des caractéristiques structurales identiques. En effet, les filaments possèdent les mêmes propriétés et la masse surfacique varie peu. La différence observée provient du

procédé de fabrication des voiles. Nous supposons ainsi que la consolidation par aiguilletage fait subir une action mécanique aux fibres qui s'éclatent avant le passage à l'hydroliage. De plus, les filaments ont subi une étape d'ouvraison pour faciliter leur passage sur la carde, ce qui ajoute une action mécanique supplémentaire sur les fibres. L'association de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ voit ses composants se séparer plus facilement. Ceci sera à vérifier par l'observation microscopique des coupes de voiles. En effet, les matériaux présentent une faible cohésion quand le PA6 est placé à l'extérieur de la structure. Ainsi, les fibres fines (îles) sont générées plus facilement. La valeur de perméabilité à l'air est donc plus faible que celle de l'association $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

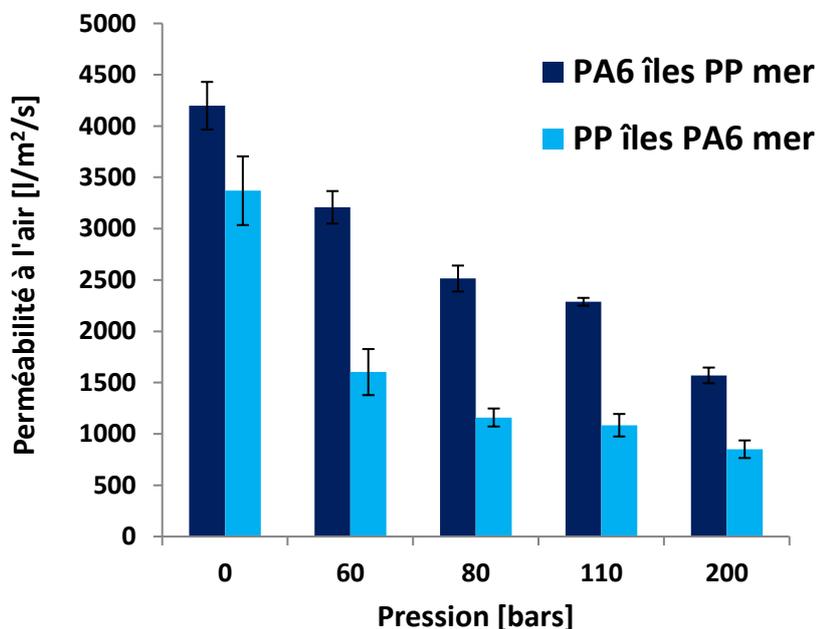


Figure D19 : Influence de la pression sur la perméabilité à l'air des voiles cardés

Pour les deux combinaisons de matériaux mis en œuvre dans des proportions massiques identiques, l'augmentation de la pression permet la diminution des valeurs de perméabilité à l'air, ce qui témoigne de la fracturation effective des fibres. La pression minimale de 60 bars appliquée permet de diminuer la perméabilité à l'air. La comparaison entre les deux associations de polymères montre une diminution plus importante des valeurs de perméabilité à l'air dans le cas de la combinaison $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. Ce résultat est attribué à la faible cohésion des matériaux quand le PA6 est placé à l'extérieur de la structure [3]. La densité

d'enchevêtrements à l'interface entre les composants est trop faible, ce qui favorise la séparation des composants. Yeom *et al.* [9] ont observé des propriétés de filtration de voiles constitués de fibres îles-en-mer polyamide/polyéthylène améliorées avec l'augmentation de la pression d'hydroliage.

3.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de la surface des voiles nontissés au microscope électronique à balayage permet d'évaluer la fracturation des fibres en fonction de la pression d'hydroliage. La **Figure D20** représente les clichés pour les deux associations de polymères avant hydroliage.

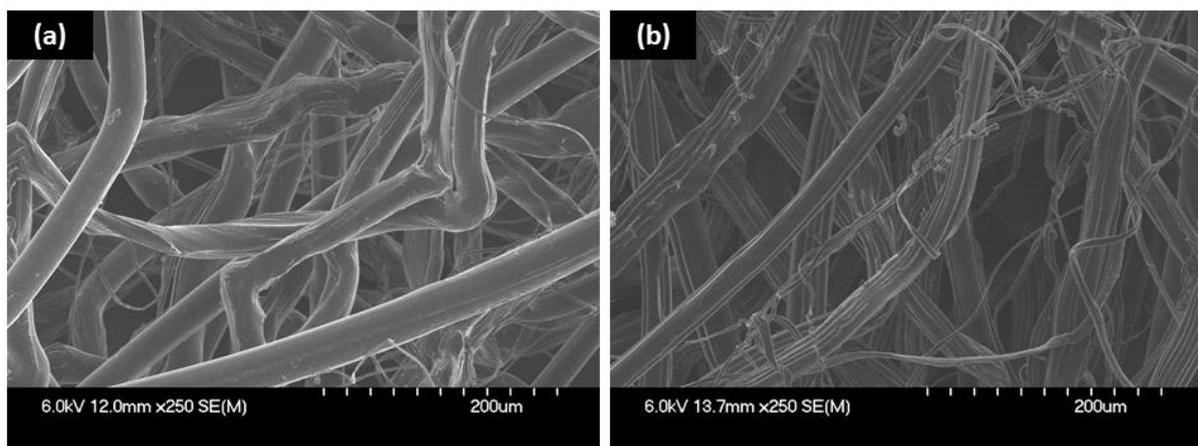


Figure D20 : Observation microscopique (MEB) des voiles nontissés cardés avant hydroliage : (a) PA6îlesPPmer et (b) PPîlesPA6mer

D'après la **Figure D20**, les deux associations de polymères présentent des fibres fines avant même le passage à l'hydroliage. Cette séparation est engendrée par l'étape d'ouvraison des fibres qui subissent une action mécanique de par les pointes recouvrant les cylindres de l'ouvreuse. De plus, l'étape finale de consolidation du voile qui consiste en un passage par un plateau d'aiguilles favorise l'éclatement des fibres constituant les voiles. L'observation des clichés microscopiques avant hydroliage confirme ainsi les résultats obtenus sur l'analyse de la perméabilité à l'air qui est plus faible pour le voile constitué des fibres PPîlesPA6mer. Celles-

ci sont plus nombreuses pour l'association $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$. Cette observation est attribuée à la faible cohésion entre les matériaux qui facilite la séparation des composants.

La **Figure D21** présente les clichés microscopiques des voiles après leur passage à l'hydroliage aux pressions de 60, 110 et 200 bars. La pression minimale appliquée (60 bars) permet de fracturer les fibres $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$ en plus grand nombre par rapport aux fibres $PA6_{\text{filés}}PP_{\text{mer}}$. L'augmentation de la pression d'hydroliage provoque un éclatement plus conséquent des fibres des deux voiles. Toutefois, l'association $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$ permet d'obtenir un taux de fracturation plus important. Ce constat est confirmé à 200 bars avec l'obtention de plus de fibres fines. L'éclatement total des fibres n'est pas atteint, mais les conditions d'hydroliage peuvent être optimisées avec l'augmentation du nombre de passages à l'hydroliage comme l'ont démontré Payen *et al.*[10].

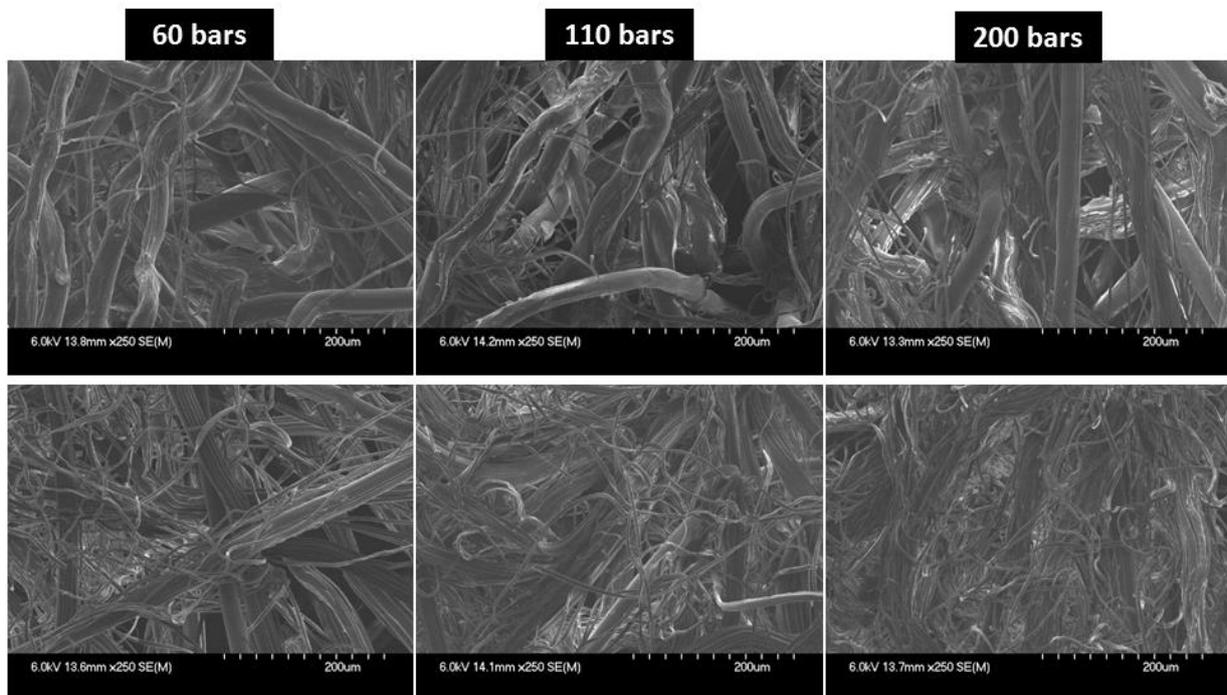


Figure D21 : Influence de la pression d'hydroliage sur la fracturation des fibres (clichés MEB) : $PA6_{\text{filés}}PP_{\text{mer}}$ (haut) et $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$ (bas)

L'observation microscopique des échantillons de voiles cardés après hydroliage permet d'avoir une information pertinente sur la fracturation des fibres en vue de l'obtention de fibres très fines. Cependant, il est difficile de déterminer avec précision le diamètre final après le

passage à l'hydroliage. Nous avons vu dans le **Chapitre A** que des expressions ont été développées à partir des données d'efficacité de filtration de l'air [11,12]. Toutefois, la détermination du diamètre final peut être effectuée à partir de l'**Équation D6** qui est largement utilisée par la majorité des auteurs [13,9] :

$$d_{final} = \sqrt{\frac{R_{\text{îles/mer}}}{N_{\text{îles}}}} \times d_{initial} \quad \text{Équation D6}$$

Avec d_{final} le diamètre final des fibres (μm), $R_{\text{îles/mer}}$ le rapport massique entre les îles et la mer, $N_{\text{îles}}$ le nombre d'îles dans la morphologie, et $d_{initial}$ le diamètre initial des fibres (μm).

Ainsi dans notre étude, le diamètre initial des filaments issus du filage bicomposant était fixé à $25 \mu\text{m}$ selon le titre imposé de 6,2 dtex ; après fracturation, le diamètre est évalué à $2,9 \mu\text{m}$.

3.1.4 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale

La **Figure D22** montre l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la pression d'hydroliage. Les deux associations de polymères et les deux sens de production sont analysés.

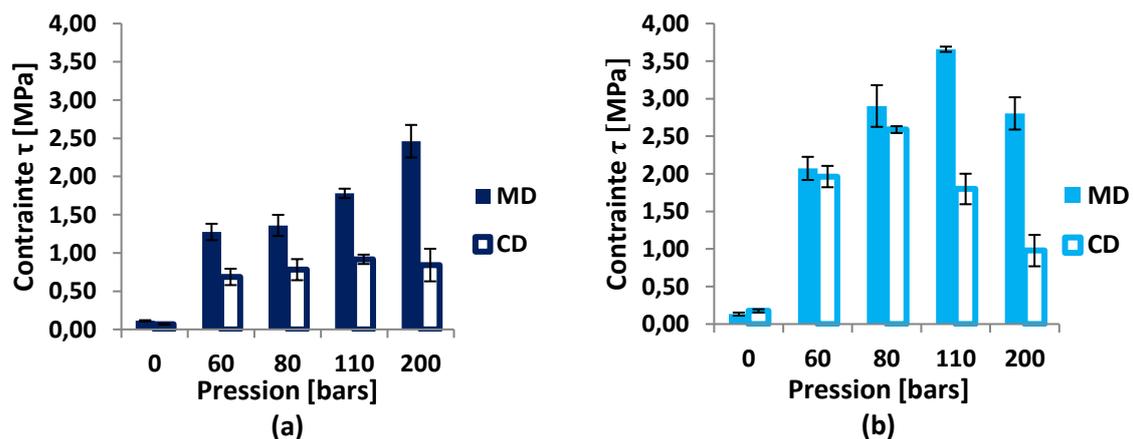


Figure D22 : Influence de la contrainte en fonction de la pression d'hydroliage en sens machine (MD) et travers (CD) : (a) PA6_{îles}PP_{mer} et (b) PP_{îles}PA6_{mer}

Concernant l'association $PA_{6\text{filés}}PP_{\text{mer}}$, la contrainte à la rupture augmente avec l'application de pressions élevées. Les valeurs sont plus élevées dans le sens de production (MD) que dans le sens travers (CD). Cet écart peut être attribué à l'orientation des fibres dans le sens machine (MD). L'association $PP_{\text{filés}}PA_{6\text{mer}}$ présente la même tendance dans l'évolution de la contrainte à la rupture. Cependant, à 60 et 80 bars, le matériau semble plus isotrope avec des propriétés équivalentes dans les deux sens de production. L'augmentation de la pression d'hydroliage permet l'orientation des fibres dans le sens de production. L'enchevêtrement des fibres est plus important, et peut être attribué à la plus petite taille des fibres composant les voiles [14]. Cependant, à 200 bars, la diminution des propriétés mécaniques montre que la mobilité des fibres est perdue face à la trop grande consolidation de la structure.

3.1.5 Conclusion partielle

Les voiles obtenus par le procédé de cardage possèdent des fibres d'un diamètre initial de 26 μm . Ces fibres permettent de libérer des fibrilles de diamètre équivalent de 2,9 μm après un passage à l'hydroliage. Les analyses de perméabilité à l'air et les observations microscopiques confirment la fracturation des fibres avec une densité de fibres plus importante en augmentant la pression d'hydroliage. Bien que les voiles aient été mis en œuvre dans les mêmes conditions expérimentales (masse surfacique), une différence dans la valeur de perméabilité à l'air est constatée entre les deux associations $PP_{\text{filés}}PA_{6\text{mer}}$ et $PA_{6\text{filés}}PP_{\text{mer}}$ avant hydroliage. L'observation microscopique confirme la séparation des fibres avant leur passage à l'hydroliage. Ceci est attribué aux différentes actions mécaniques subies par les fibres pour faciliter leur passage en carte. Cependant, les mesures de perméabilité à l'air effectuées permettent de confirmer une fracturation plus importante pour l'association de polymères $PP_{\text{filés}}PA_{6\text{mer}}$. Ce résultat est en accord avec l'étude sur l'influence du placement des matériaux dans la structure. Les propriétés mécaniques mettent en évidence l'influence de la pression d'hydroliage sur les structures nontissées. L'association $PP_{\text{filés}}PA_{6\text{mer}}$ présente une résistance plus élevée avec un enchevêtrement des fibres de petite taille plus important.

3.2 Fracturation des voiles nontissés spunbond

Les voiles mis en œuvre par le procédé spunbond par voie fondue sont obtenus directement à partir des granulés de polymères qui sont extrudés pour obtenir une structure 37 îles-en-mer. Le procédé est plus rapide et économique car il permet de s'affranchir des étapes de production de filaments par filage bicomposant, de transformation de filaments en fibres, d'ouvrison des fibres et de consolidation mécaniques par aiguilletage.

Il est ainsi possible d'évaluer plusieurs paramètres tels que l'influence du rapport massique entre les matériaux dans la morphologie bicomposante.

Dans un premier temps, l'étude du placement des polymères dans la structure en vue de la séparation des composants est envisagée. Les polymères sont mis en œuvre dans des proportions massiques identiques afin de comparer les résultats à ceux obtenus par le procédé de cardage. Dans un second temps, l'influence du rapport massique dans les deux configurations $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ est analysée.

3.2.1 Mesure des propriétés structurelles des nontissés

Les propriétés structurelles des nontissés ont été fixées afin d'éviter l'influence de plusieurs paramètres en même temps. L'épaisseur et la compacité sont résumées dans la **Figure D23** pour les deux associations de polymères.

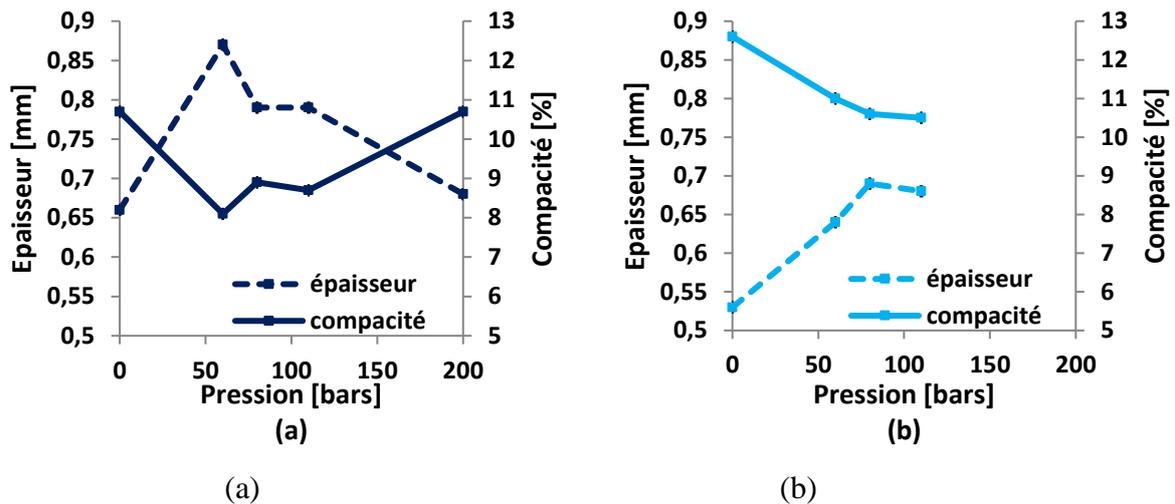


Figure D23 : Propriétés structurales des voiles nontissés en fonction de la pression :
 (a) PA₆_{files}PP_{mer} et (b) PP_{files}PA₆_{mer}

Lorsque la pression d'hydroliage augmente, la compacité devient plus élevée à cause de l'épaisseur plus faible. Cependant, l'évolution de ces paramètres reste faible et la perméabilité à l'air est évaluée par rapport à la diminution du diamètre des fibres.

3.2.2 Analyse de la perméabilité à l'air

3.2.2.1 Influence du placement des matériaux polymères dans la morphologie

Afin de valider les résultats obtenus dans le **Chapitre C** sur la facilité de séparation des composants de la fibre selon le placement des polymères, l'analyse de la perméabilité à l'air est effectuée pour les deux associations de polymères PP_{files}PA₆_{mer} et PA₆_{files}PP_{mer}. La **Figure D24** représente l'évolution des valeurs de perméabilité à l'air pour les deux combinaisons de matériaux étudiées en fonction de la pression des jets d'eau.

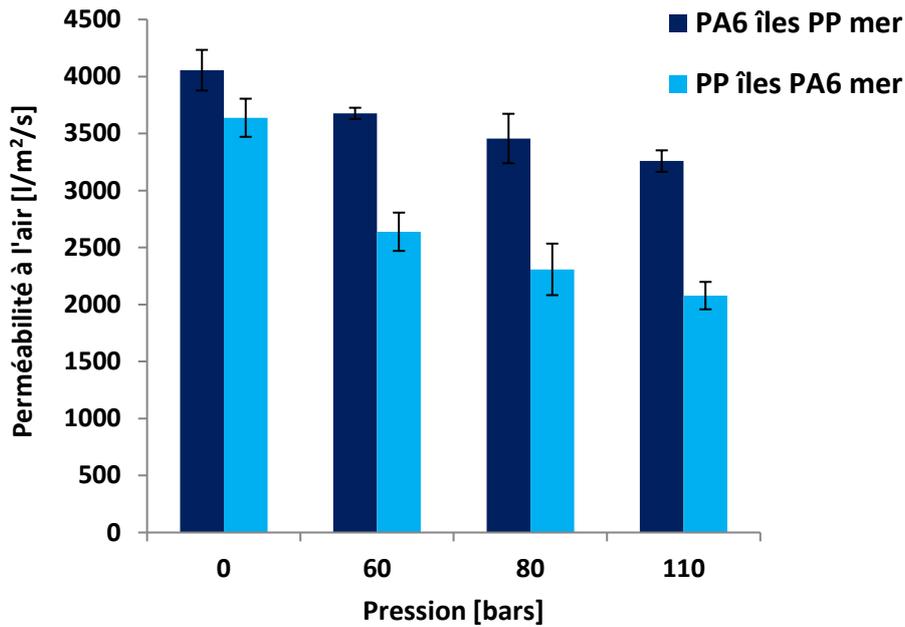


Figure D24 : Analyse de la perméabilité à l’air en fonction de la pression d’hydroliage pour les deux associations de polymères : PA6_{îles}PP_{mer} et PP_{îles}PA6_{mer}

La pression d’hydroliage de 200 bars n’a pu être appliquée car elle altérerait les voiles. Nous nous sommes donc limités à la pression maximale de 110 bars. Les échantillons de voiles avant le passage à l’hydroliage présentent une valeur de perméabilité à l’air équivalente avec des valeurs comprises entre 3638 et 4055 l.m⁻².s⁻¹. L’augmentation de la pression d’hydroliage favorise la diminution de la perméabilité à l’air pour les deux associations de polymères. Toutefois, la perméabilité à l’air diminue de 11 % pour la configuration PA6_{îles}PP_{mer} contre 14 % pour l’association PP_{îles}PA6_{mer}. Les composants de la fibre PP_{îles}PA6_{mer} se séparent plus facilement car la zone interfaciale présente des cavités qui ne favorisent pas la cohésion des matériaux contrairement à la configuration PA6_{îles}PP_{mer} [3].

La comparaison entre les deux procédés de mise en œuvre utilisés (cardage et spunbond) est analysée par l’évolution des valeurs de perméabilité à l’air en fonction de la pression d’hydroliage.

La **Figure D25** récapitule les valeurs de perméabilité à l’air pour les deux associations de polymères PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer} mises en œuvre dans les proportions massiques identiques par les deux procédés de fabrication.

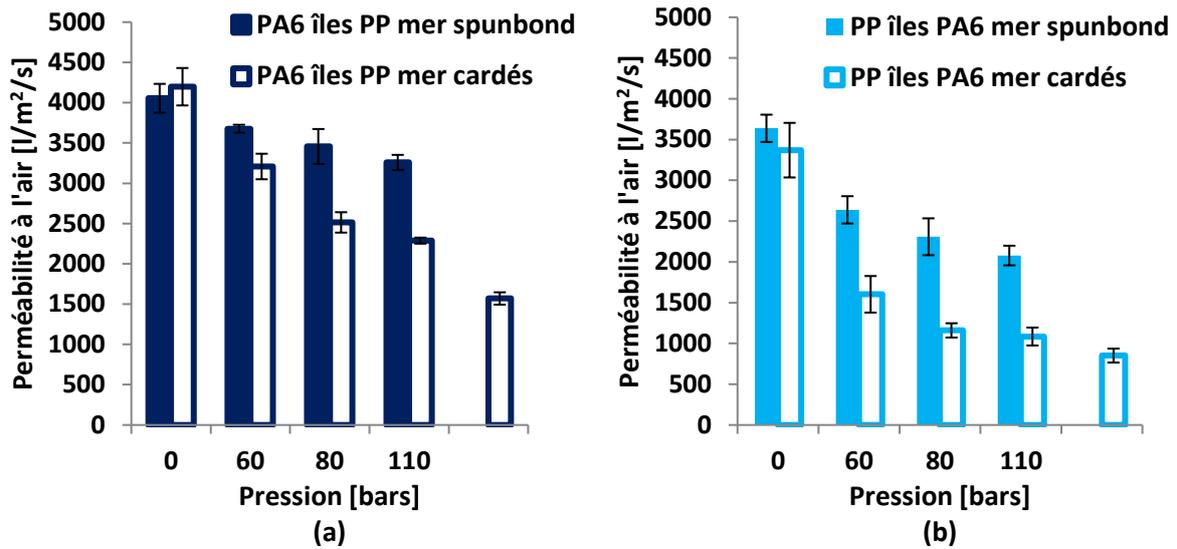


Figure D25 : Comparaison des procédés de fabrication sur la fracturation des fibres PA6_{îles}PP_{mer} (a) et PP_{îles}PA6_{mer} (b)

La comparaison entre les deux procédés de fabrication montre une différence dans les valeurs de perméabilité à l'air pour les deux associations de matériaux. En effet, bien que les paramètres de mise en œuvre comme le titre initial des fibres et la masse surfacique des voiles aient été fixés, une différence de perméabilité à l'air est constatée pour les voiles n'ayant subi aucune pression d'hydroliage. Ce résultat est attribué à la séparation des composants de la fibre PP_{îles}PA6_{mer} lors de l'étape de fabrication qui engendre des actions mécaniques supplémentaires aux fibres.

Le procédé de cardage permet une diminution plus importante des valeurs de perméabilité à l'air en fonction de la pression d'hydroliage. Cette différence est attribuée à la fracturation des fibres avant hydroliage. De plus, les filaments continus issus du procédé spunbond peuvent être plus difficiles à fracturer contrairement aux fibres plus courtes utilisées dans le procédé de cardage. La comparaison entre les deux procédés de fabrication permet de confirmer la nécessité d'appliquer des actions mécaniques importantes aux fibres pour les fracturer et obtenir des fibres plus fines. De plus, le placement des matériaux polymères dans la morphologie favorise la séparation des composants de la fibre.

3.2.2.2 Influence du rapport massique des îles par rapport à la mer

Le procédé spunbond offre la possibilité de faire varier le rapport massique entre les matériaux plus rapidement que le procédé de cardage qui nécessite plusieurs étapes de fabrication. Ainsi, l'influence du rapport massique des îles par rapport à la mer est étudiée et les propriétés de perméabilité à l'air sont analysées. L'étude est réalisée en faisant varier la proportion de mer et les fractions massiques analysées sont les suivantes : 35/65, 50/50, 65/35 (%). Rappelons que l'objectif de notre étude est de valider la pertinence de nos résultats sur l'influence du placement des matériaux dans la morphologie bicomposante sur la séparation ultérieure des composants et la diminution du diamètre des fibres. Ainsi, la variation du taux de mer est conduite pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

La **Figure D26** montre l'évolution de la perméabilité à l'air en fonction du taux de mer dans la structure. Le rapport massique 50/50 (%) est ajouté à titre de comparaison.

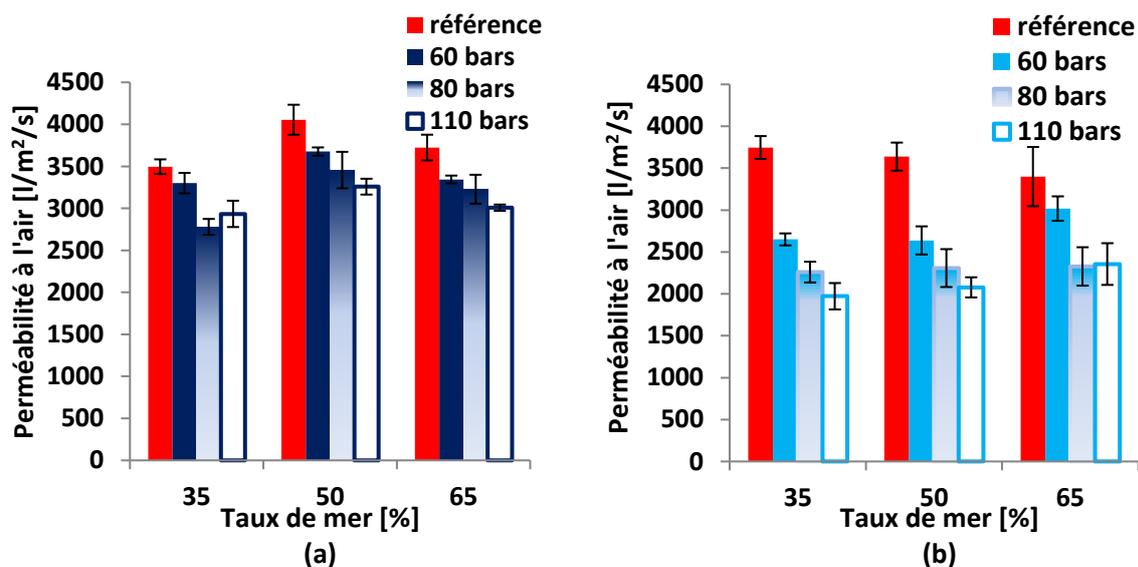


Figure D26 : Analyse de la perméabilité à l'air en fonction du taux de mer dans la structure pour chaque pression d'hydroliage : (a) $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ et (b) $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$

La **Figure D26** (a) décrit l'évolution de la perméabilité à l'air pour l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$; la pression d'hydroliage permet de diminuer les valeurs de perméabilité à l'air pour le rapport massique 65_{îles}/35_{mer} (%). La perméabilité à l'air passe de 3747 l.m⁻².s⁻¹ à 1972 l.m⁻².s⁻¹. La diminution est moins importante quand le taux de mer devient plus important dans la structure

avec des valeurs de perméabilité à l'air qui varient de $3400 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $2356 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. En augmentant la proportion de mer par rapport aux îles, la force d'impact des jets d'eau est moins efficace. En effet, la zone interfaciale séparant les îles de la mer est moins accessible car les jets d'eau agissent principalement en surface des voiles. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Durany *et al.*[14] où l'augmentation du taux de mer limitait la fracturation des fibres des voiles composés de polyéthylène et de polyamide. L'association $\text{PA}_{6\text{îles}}\text{PP}_{\text{mer}}$ quant à elle ne montre pas de variation notable de perméabilité à l'air suivant la proportion des îles par rapport à la mer. De plus, l'influence de la pression d'hydroliage sur les valeurs de perméabilité à l'air est faible par rapport à l'analyse sur l'association $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA}_{6\text{mer}}$. Ce constat valide l'importance du placement des matériaux sur la fracturation des fibres. En effet, plus les matériaux sont associés autour d'une zone interfaciale forte et moins les polymères se séparent et la fracturation de la fibre résultante est difficile. Ainsi, la mise en œuvre des polymères dans des proportions massiques identiques, soit 50/50 (%), est plus adéquate pour notre étude.

3.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **Figure D27** montre les images MEB des voiles avant leur passage à l'hydroliage. Les composants des fibres sont mis en œuvre dans des proportions massiques identiques.

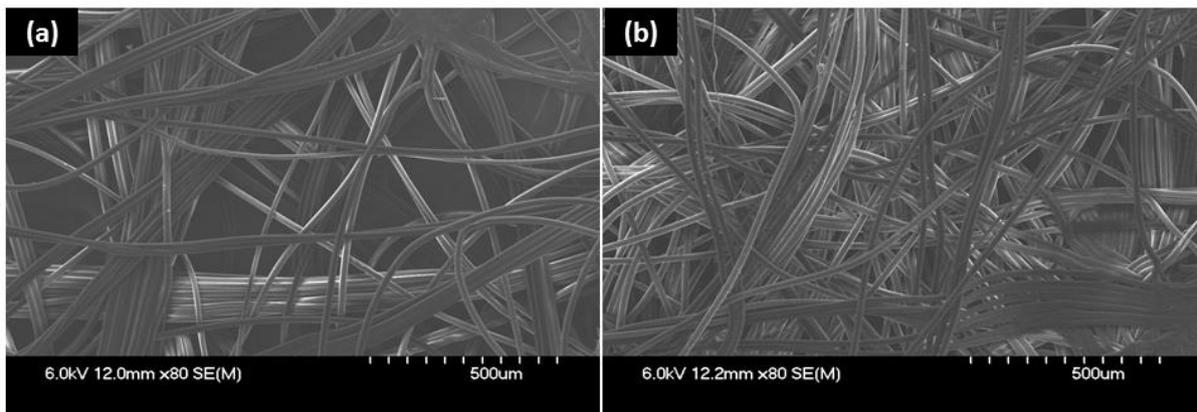


Figure D27 : Observation des échantillons de voiles avant hydroliage (Images MEB):
(a) $\text{PA}_{6\text{îles}}\text{PP}_{\text{mer}}$ et (b) $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA}_{6\text{mer}}$

Contrairement aux voiles cardés, les fibres constitutives des voiles mis en œuvre par le procédé spunbond par voie fondue n'ont subi aucune fracturation avant leur passage à l'hydroliage. Les deux associations de polymères $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$ ne sont pas affectées par le procédé de mise en œuvre, ce qui facilitera l'analyse de l'influence du placement des matériaux dans la morphologie sur la séparation ultérieure.

Les échantillons des voiles après le passage à l'hydroliage à différentes pressions sont présentés dans la **Figure D28**.

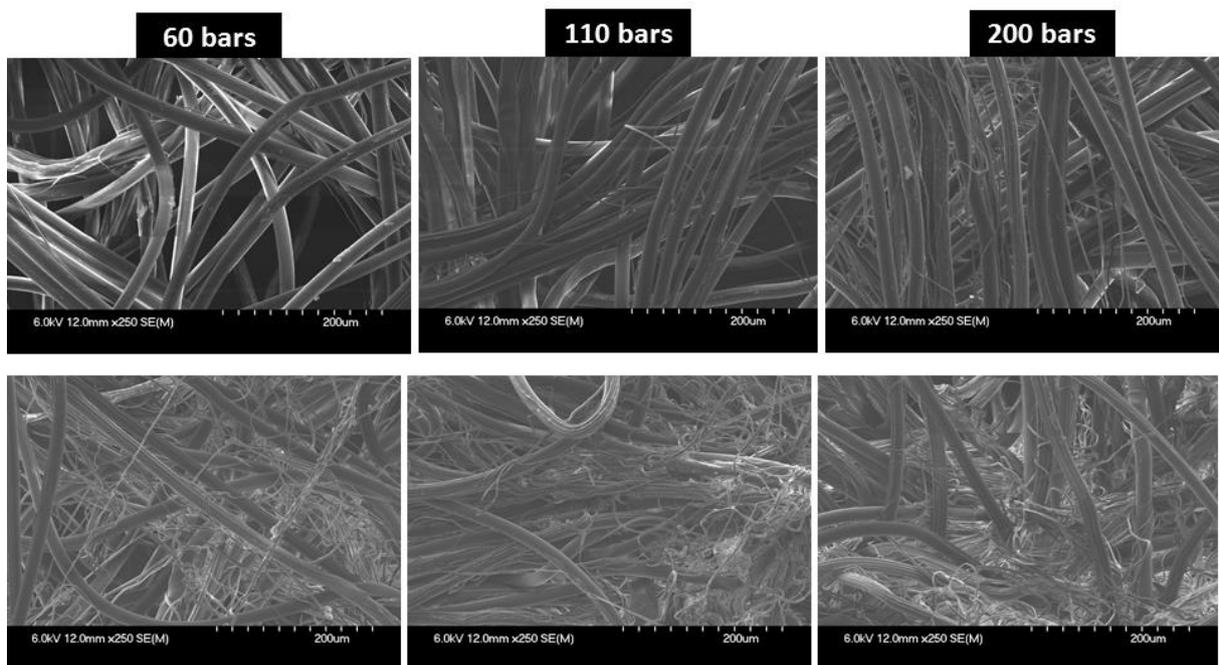


Figure D28 : Influence de la pression des jets d'eau sur la fracturation des voiles obtenus par le procédé spunbond : $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$ (haut) et $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ (bas)

De façon générale, la fracturation des fibres semble plus importante pour l'association $PP_{\text{iles}}PA6_{\text{mer}}$ seulement. De plus, la densité de fibres augmente avec l'augmentation de la pression d'hydroliage. Ce résultat est en accord avec ceux disponibles dans la littérature [14,16]. L'association $PA6_{\text{iles}}PP_{\text{mer}}$ ne présente pas ou peu de fibres éclatées. Ceci est attribué à la bonne cohésion des matériaux quand le PP est placé à l'extérieur de la morphologie [3]. De plus, comme les matériaux PP et PA6 sont mis en œuvre dans les proportions massiques identiques, le placement du PP à l'extérieur ne facilite pas la pénétration des jets d'eau. Les fibres doivent être hydrophiles pour favoriser l'éclatement par hydroliage [17] et être constituées de polymères incompatibles [18]. L'observation microscopique des échantillons

de voiles après hydroliage permet de confirmer les résultats de perméabilité à l'air qui diminue de façon considérable pour l'association de polymères $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$.

3.2.4 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale

L'évolution de la contrainte à la rupture pour les deux associations de polymères $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{filés}}PP_{\text{mer}}$ est représentée dans la **Figure D29**.

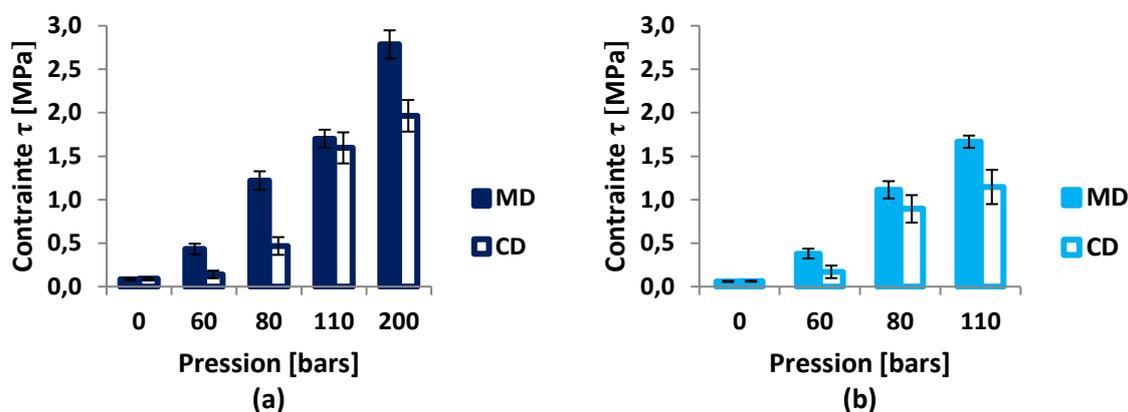


Figure D29 : Influence de la contrainte à la rupture des voiles spunbond en fonction de la pression d'hydroliage dans les sens machine (MD) et travers (CD) :
(a) $PA6_{\text{filés}}PP_{\text{mer}}$ et (b) $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$

En augmentant la pression d'hydroliage, la contrainte à la rupture augmente pour les deux associations de polymères. L'orientation des fibres dans le sens machine (MD) favorise l'augmentation de la résistance à la traction également. Toutefois, la comparaison entre les valeurs des deux associations de polymères montre peu de différence. Ceci peut être attribué à un enchevêtrement et une orientation faibles des fibres.

Les **Figure D30** et **Figure D31** regroupent les résultats de l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la pression d'hydroliage. Les deux procédés de fabrication utilisés, soit le cardage et le spunbond, sont comparés.

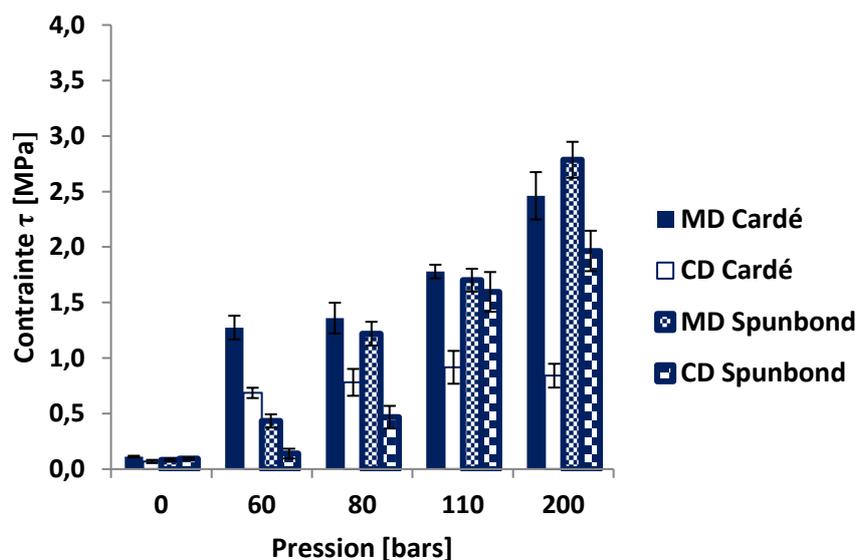


Figure D30 : Influence du procédé de fabrication pour l'association de polymères $PA6_{\text{filés}}PP_{\text{mer}}$

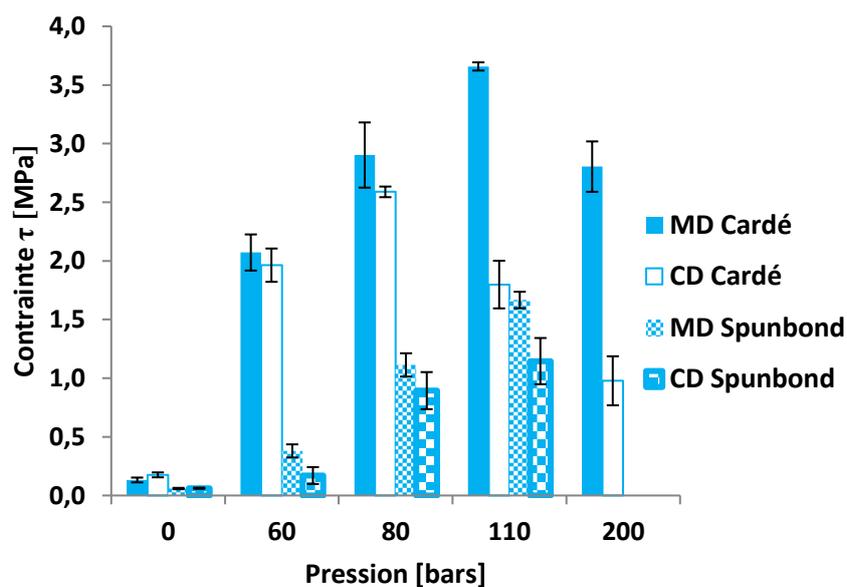


Figure D31 : Influence du procédé de fabrication pour l'association de polymères $PP_{\text{filés}}PA6_{\text{mer}}$

La contrainte à la rupture est plus élevée pour les voiles mis en œuvre par le procédé de cardage. Les média fibreux sont constitués de fibres orientées perpendiculairement à l'écoulement. Le procédé de fabrication par cardage favorise cette orientation des fibres dans le sens de production.

3.2.5 Conclusion partielle

Les voiles obtenus par le procédé spunbond possèdent des caractéristiques structurelles identiques avant hydroliage, les fibres ne subissant en effet aucune action mécanique. Après hydroliage, l'effet de la pression des jets d'eau est net sur l'association de polymères PP_{îles}PA6_{mer}. La pénétration des jets d'eau peut être facilitée avec le PA6 à l'extérieur de la morphologie contrairement au PP qui est plus hydrophobe.

L'influence du rapport massique entre les matériaux dans la structure confirme le résultat précédent sur le placement des polymères. En effet, seule l'association PP_{îles}PA6_{mer} favorise la fracturation de la structure quel que soit le rapport massique entre les matériaux. Cependant, l'analyse de la perméabilité à l'air a mis en évidence la difficulté de séparation des composants avec l'augmentation du taux de mer. La pénétration de jets d'eau est rendue plus difficile quand la mer est présente en quantité plus importante.

4 Conclusion

Plusieurs auteurs ont montré l'influence de la pression des jets d'eau sur la fracturation des fibres constituées de polymères incompatibles pour faciliter la séparation des composants. La mesure directe de la diminution du diamètre des fibres est complexe, car à ce jour, il n'existe pas d'outils pour caractériser le taux de fracturation et donc la diminution du diamètre des fibres. Ainsi, des techniques de caractérisation indirectes telles que l'analyse de la perméabilité à l'air, de la résistance mécanique en traction uniaxiale et l'observation microscopique, permettent de rendre compte de la qualité de fracturation des fibres.

Notre étude consistait à étudier l'influence du placement des matériaux dans la morphologie 37 îles-en-mer sur la fracturation des fibres. Nos résultats décrits dans les chapitres précédents ont ainsi mis en évidence l'importance du placement des matériaux sur la séparation des composants des fibres. En conséquence, la mise en œuvre des voiles nontissés basés sur ces résultats permettent de valider la pertinence des analyses et ce quel que soit le mode de mise en œuvre du nontissé.

Les matériaux polymères ont été mis en œuvre dans des proportions massiques identiques suivant deux associations $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Le cardage comprend différentes étapes de fabrication dont la première consiste à ouvrir les fibres, puis la dernière à consolider les voiles par aiguilletage. L'application d'actions mécaniques avant le passage à l'hydroliage engendre la fracturation des fibres des deux associations. En augmentant la pression d'hydroliage, la perméabilité à l'air diminue de façon plus importante pour l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. Ce résultat est attribué à la faible cohésion entre les matériaux quand le PA6 est placé à l'extérieur de la structure.

Contrairement au cardage, le procédé spunbond offre la possibilité de faire varier le rapport massique entre les matériaux très rapidement. Ainsi, dans des proportions massiques identiques, seule l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ favorise la fracturation des fibres. La densité des fibres éclatées devient plus importante en augmentant la pression d'hydroliage. L'observation microscopique et la diminution de la perméabilité à l'air permettent de confirmer ce constat. La contrainte à la rupture des voiles $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ est plus élevée, ce qui démontre une orientation préférentielle des fibres dans le sens de production. De plus, cette augmentation peut être attribuée à la diminution du diamètre des fibres et à un taux d'enchevêtrement plus important. La variation de la proportion de mer dans la structure montre une diminution de la perméabilité à l'air plus importante quand la proportion de mer est faible. L'association $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ présentait peu de fibres fracturées car la configuration possède une zone interfaciale renforcée mécaniquement. De plus, comme le PP est hydrophobe, les jets d'eau pénètrent difficilement la structure quand le PP est à l'extérieur de la structure. Ce résultat est confirmé en faisant varier le taux de mer dans le système. En effet, la structure est difficilement fracturable en augmentant le taux de mer.

Le diamètre initial des fibres constituant les voiles cardés et ceux mis en œuvre par le procédé spunbond atteint 26 μm . Ce diamètre était volontairement fixé et nous nous sommes basés sur un calcul théorique pour anticiper le diamètre final des fibres. Ainsi, les deux procédés de mise en œuvre permettent d'atteindre des diamètres de fibres de l'ordre de 2,9 μm dans les conditions de mise en œuvre. L'objectif du **Chapitre E** consistera à optimiser la diminution du diamètre des fibres en augmentant le nombre d'îles dans la structure avec le passage de 37 à 300 îles. De plus, l'étude de l'influence de l'étirage sur les propriétés mécaniques des fibres est réalisée afin de diminuer le diamètre des fibres.

Références bibliographiques

- [1] Carding Advanced courses, Tourcoing, 2016.
- [2] I. Hutten, Handbook of Nonwoven Filter Media, Second Edi, Elsevier Science & Technology Books, 2016.
- [3] E. Ayad, A. Cayla, F. Rault, A. Gonthier, T. LeBlan, C. Campagne, E. Devaux, Influence of Rheological and Thermal Properties of Polymers During Melt Spinning on Bicomponent Fiber Morphology, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 3296-3302. doi:10.1007/s11665-016-2193-2.
- [4] R.S. Barhate, S. Ramakrishna, Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials, *J. Memb. Sci.* 296 (2007) 1-8. doi:10.1016/j.memsci.2007.03.038.
- [5] J. Payen, P. Vroman, M. Lewandowski, a. Perwuelz, S. Calle-Chazelet, D. Thomas, Influence of fiber diameter, fiber combinations and solid volume fraction on air filtration properties in nonwovens, *Text. Res. J.* 82 (2012) 1948-1959. doi:10.1177/0040517512449066.
- [6] Norme EN ISO 9073 2, (1997). <https://www.afnor.org/norme/nf-en-iso-9073-2/textiles-methodes-d-essai-pour-nontisses-partie-2-determination-de-l-epaisseur/article/780103/fa042823> (consulté le 6 août 2016).
- [7] Norme ISO 9237, (s. d.). <https://www.afnor.org/norme/nf-en-iso-9237/textiles-determination-de-la-permeabilite-a-l-air-des-etoffes/article/697051/fa036807> (consulté le 7 juillet 2016).
- [8] Norme WSP 110.4 B, (s. d.). <https://ipstesting.com/find-a-test/nwsp-test-methods/wsp-110-4-tensile-strip-method/> (consulté le 5 septembre 2016).
- [9] B.Y. Yeom, B. Pourdeyhimi, Aerosol filtration properties of PA6/PE islands-in-the-sea bicomponent spunbond web fibrillated by high-pressure water jets, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5761-5767. doi:10.1007/s10853-011-5531-7.

- [10] J. Payen, Etude et développement de structures fibreuses nontissées dédiées à la filtration de particules fines dans l'air, 2009.
- [11] D. Leclerc, T. Frising, D. Thomas, P. Contal, D. Be, Influence of filter fibre size distribution on filter efficiency calculations, *Trans IchemE.* 81 (2003) 1179-1184. doi:10.1205/026387603770866353.
- [12] C.N. Davies, Filtration of aerosols, *J. Aerosol Sci.* 14 (1983) 147-161. doi:10.1016/0021-8502(83)90039-3.
- [13] N. Fedorova, Investigation of the utility of islands-in-the-sea bicomponent fiber technology in the spunbond process, 2006.
- [14] N. Anantharamaiah, S. Verenich, B. Pourdeyhimi, Durable nonwoven fabrics via fracturing bicomponent islands-in-the-sea filaments, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 3 (2008) 9.
- [15] A. Durany, N. Anantharamaiah, B. Pourdeyhimi, High surface area nonwovens via fibrillating spunbonded nonwovens comprising Islands-in-the-Sea bicomponent filaments: Structure-process-property relationships, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5926-5934. doi:10.1007/s10853-009-3841-9.
- [16] M.S. Ndaro, X. Jin, T. Chen, C. Yu, Splitting of islands-in-the-sea fibers (PA6/COPET) during hydroentangling of nonwovens, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 2 (2007) 1-9.
- [17] J.S. Dugan, United State Patent: 6461729 B1-Splittable multicomponent polyolefin fibers. Issued 08 Oct 2002, 2002. <http://www.google.com/patents/US6461729>.
- [18] C. Sun, D. Zhang, Y. Liu, R. Xiao, Preliminary study on fiber splitting of bicomponent meltblown fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2090-2094. doi:10.1002/app.20683.

Chapitre E

CHAPITRE E. Optimisation des conditions de mise en œuvre des fibres fines

1	Développement de voiles nontissés contenant des fibres îles-en-mer (300) par le procédé de cardage voie sèche.....	210
1.1	<i>Mise en œuvre des filaments bicomposants à morphologie 300 îles-en-mer</i>	211
1.2	<i>Fracturation des fibres constituant les voiles nontissés</i>	214
1.2.1	Mesure des propriétés structurelles des nontissés	214
1.2.2	Analyse de la perméabilité à l'air.....	215
1.2.3	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	219
1.2.4	Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des voiles nontissés	223
1.2.5	Conclusion partielle.....	226
2	Influence de l'étirage sur les filaments issus du filage bicomposant	227
2.1	<i>Conditions de mise en œuvre</i>	227
2.2	<i>Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale.....</i>	229
2.2.1	Module d'Young	229
2.2.2	Contrainte à la rupture.....	232
2.2.3	Allongement à la rupture.....	234
2.3	<i>Conclusion partielle</i>	236
3	Conclusion.....	237
	Références bibliographiques	238

CHAPITRE E. Optimisation des conditions de mise en œuvre des fibres fines

Préambule

La fracturation des fibres constituant les voiles des nontissés obtenus par le procédé de cardage voie sèche ou par le procédé spunbond voie fondue, a permis de confirmer l'importance du placement des polymères dans la morphologie 37 îles-en-mer. En effet, un polymère placé en île ou en mer peut favoriser la fracturation des voiles et donc permettre l'obtention de fibres fines comme étudiés dans le **Chapitre D**. Par exemple, l'association de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$, dans des proportions massiques identiques, a montré une facilité de fracturation des fibres contrairement à l'association $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

Dans ce chapitre, l'optimisation des paramètres de mise en œuvre en vue de diminuer le diamètre des îles sera étudiée. Dans un premier temps, l'augmentation du nombre d'îles à 300 sera investiguée afin de diminuer le diamètre final des fibres tout en gardant les paramètres de mise en œuvre identiques à ceux utilisés dans le **Chapitre D**. Dans un second temps, les conditions de procédé de mise en œuvre des fibres seront optimisées en augmentant le taux d'étirage lors du filage bicomposant.

1 Développement de voiles nontissés contenant des fibres îles-en-mer (300) par le procédé de cardage voie sèche

D'après l'état de l'art présenté en **Chapitre A**, la diminution du diamètre des fibres est possible avec l'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie îles-en-mer. La mise en œuvre des fibres 300 îles-en-mer nécessite un pack de filage spécifique que ce soit pour le procédé de filage bicomposant ou encore le procédé spunbond. Dans cette étude, le procédé de cardage voie sèche est privilégié car seul le procédé de filage bicomposant possède un pack spécifique à la mise en œuvre de filaments à morphologie 300 îles-en-mer. Les conditions

d'obtention des filaments issus du filage bicomposant sont brièvement décrites puis la seconde partie de cette section portera sur la fracturation des voiles nontissés à base de filaments à 300 îles-en-mer et de leurs caractérisations.

1.1 Mise en œuvre des filaments bicomposants à morphologie 300 îles-en-mer

Comme décrit dans le **Chapitre A**, l'avantage du procédé de filage bicomposant réside dans le choix des morphologies de filaments où les polymères sont associés selon des configurations spécifiques suivant l'application recherchée. Ainsi, pour faciliter la dissociation des composants des fibres, le placement des polymères dans la morphologie îles-en-mer est un paramètre important. La configuration 300 îles en mer est obtenue en faisant varier le nombre de plaques de distribution dans le pack de filage. La configuration de la filière est inchangée et contient toujours 36 trous de diamètre 0,25 mm et un rapport L/D de 4 [1]. Les paramètres de filage sont identiques à ceux utilisés pour la mise en œuvre des filaments à morphologie 37 îles-en-mer.

Le **Tableau E1** résume les conditions de mise en œuvre des matériaux PP et PA6 dont les propriétés physico chimiques sont données dans le **Chapitre B**.

Polymère	Extrudeuse		Pompe			Pack de filage	Vitesses Rouleaux (m.min ⁻¹)		Températures Rouleaux (°C)
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅		R ₁	R ₂	
PP ₂₅	200	220	230	230	235	450	905	X	
PA6	225	230	240	240	235	450	905	45	

Tableau E1 : Conditions de filage des polymères investigués

Les extrudeuses A et C sont utilisées et le polymère extrudé en A correspond à la mer et celui en C aux îles. Seul le pack de filage diffère, les vitesses de pompes sont donc inchangées et le débit total est fixé à 0,6 grammes par trou par minute.

Afin d'étudier l'effet du nombre d'îles dans la morphologie, les paramètres de filage sont fixes et le rapport d'étirage entre les rouleaux est maintenu à 2. Le rapport d'étirage impose un titre de 6,2 dtex et le diamètre équivalent est de l'ordre de 27,8 μm . Les matériaux polymères sont mis en œuvre dans des proportions massiques identiques (50/50 (%)). Seul le placement des matériaux dans la morphologie est investigué. Les associations de polymères sont toujours désignées selon le placement : PA6_{îles}PP_{mer} et PP_{îles}PA6_{mer}.

Le contrôle des morphologies des filaments est réalisé suivant la même technique expérimentale décrite dans le **Chapitre B**. Les filaments sont sectionnés en sortie de filière avant étirage et une coupe transversale est observée au microscope électronique à balayage pour chaque association de polymères.

L'obtention d'une morphologie homogène dans les conditions de filage fixées s'est avérée impossible. En effet, les îles sont peu nombreuses comme représentée dans la **Figure E1** avec l'association de polymères PP_{îles}PA6_{mer}. Le même comportement a été observé sur l'association PA6_{îles}PP_{mer}.

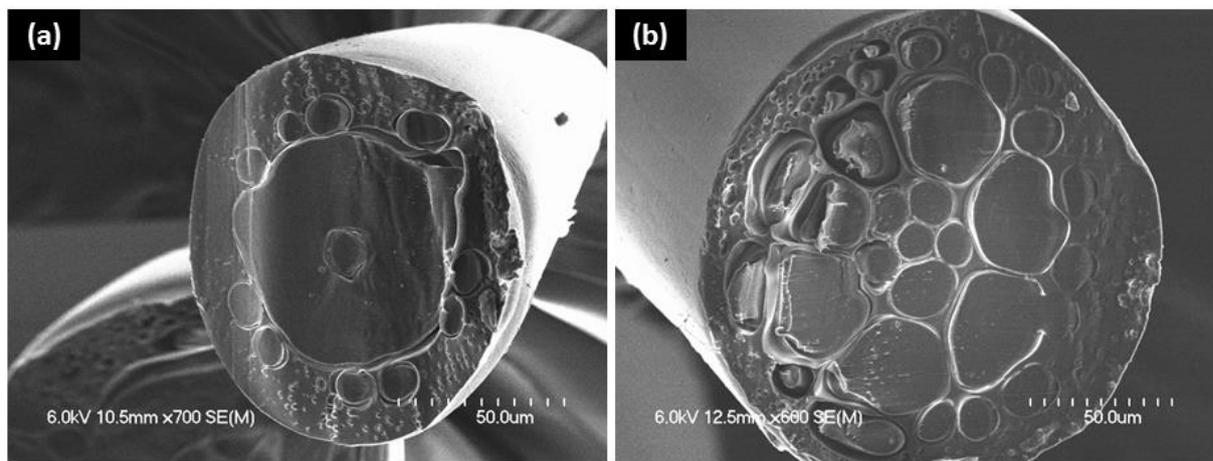


Figure E1 : Coupes transversales (MEB) des fibres PP_{îles}PA6_{mer} à morphologie 300 îles-en-mer :

(a) Paramètres de filage usuels et (b) Augmentation du profil de température du PP

L'origine des défauts observés serait due à l'écoulement de la matière qui n'est pas facilité avec le nombre de plaques de distribution que doivent traverser les polymères.

Différentes campagnes d'essais ont été menées afin d'obtenir une morphologie plus homogène :

- la réduction du débit avec le passage de 0,6 à 0,3 grammes par trou par minute
- l'augmentation du profil de température du PP afin de fluidifier la matière (**Figure E1(b)**)

La modification de ces conditions devrait permettre de faciliter la distribution des îles dans la morphologie.

L'obtention de sections améliorées est restée limitée même après avoir modifié les paramètres du procédé. La configuration du pack de filage a donc été revue de sorte à diminuer les fortes pressions engendrées lors du filage. En effet, l'écoulement de la matière n'est pas facilité par la multiplication des plaques constituées de plusieurs canaux. La configuration exacte des plaques ne peut pas être donnée par souci de confidentialité du pack de filage.

Après adaptation des plaques de distribution, les conditions de mise en œuvre initiales sont appliquées de nouveau. La **Figure E2** représente les sections de fibres des combinaisons de matériaux étudiés.

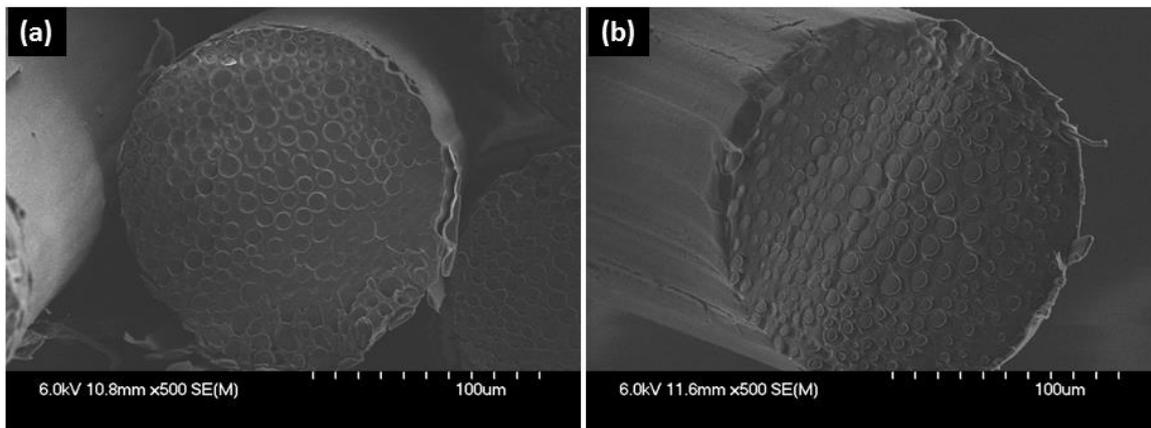


Figure E2 : Coupes transversales des fibres bicomposantes à morphologie 300 îles-en-mer :
(a) PA6_{îles}PP_{mer} et (b) PP_{îles}PA6_{mer}

D'après la **Figure E2**, il apparaît clairement que les morphologies obtenues se rapprochent de celles attendues. Cependant même si l'homogénéité de la morphologie est assurée, la taille des îles n'est pas uniforme du centre à la périphérie de la morphologie. Federova *et al.* [2] avaient observé un résultat identique sur la morphologie 108 îles-en-mer. La configuration du pack peut être remise en cause. Cette dernière ne distribuerait pas de façon homogène la

matière dans la morphologie. Cette hypothèse n'est pas à écarter mais nécessite une étude plus approfondie qui est toutefois limitée par la confidentialité de conception du pack.

Pour la suite de l'étude, nous nous sommes basés sur les clichés microscopiques précédents pour valider le filage des associations PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer} dans les conditions de mise en œuvre initiales.

1.2 Fracturation des fibres constituant les voiles nontissés

Après avoir mis en œuvre les filaments bicomposants à morphologie 300 îles-en-mer en quantité suffisante, soit 30 kg pour chaque association de polymères. Ainsi, la coupe des fibres est gardée fixe à 40 mm pour la réalisation des voiles de non tissé par cardage. Les fibres PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer} subissent ensuite une étape d'ouvraison pour faciliter leur passage en cardé. Les fibres étant très compactes, elles étaient difficilement séparées et peignées, c'est pourquoi trois passages à l'ouvreuse ont été nécessaires avant le passage en cardé. Les voiles nontissés sont consolidés par aiguilletage et la masse surfacique visée est de l'ordre de 75 g.m⁻² pour rester dans les conditions de mise en œuvre identiques à celles utilisées pour les voiles nontissés à morphologie 37 îles-en-mer. La fracturation par hydroliage est également réalisée avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour la dissociation des fibres à 37 îles-en-mer, soit des pressions de 60, 80, 110 et 200 bars.

1.2.1 Mesure des propriétés structurelles des nontissés

La **Figure E3** représente les valeurs d'épaisseur et de compacité des voiles en fonction de la pression d'hydroliage. Les voiles mis en œuvre par le procédé de cardage sont épais. L'étape de nappage (superposition de couches) permet de répartir de façon homogène les fibres dans le voile. Les courbes montrent que l'augmentation de la pression d'hydroliage entraîne une augmentation de la compacité due à la diminution de l'épaisseur. La comparaison des valeurs de compacité entre les deux associations de polymères semble

similaire. Ainsi, les propriétés structurales des nontissés peuvent être considérés fixes selon le placement des polymères dans la morphologie.

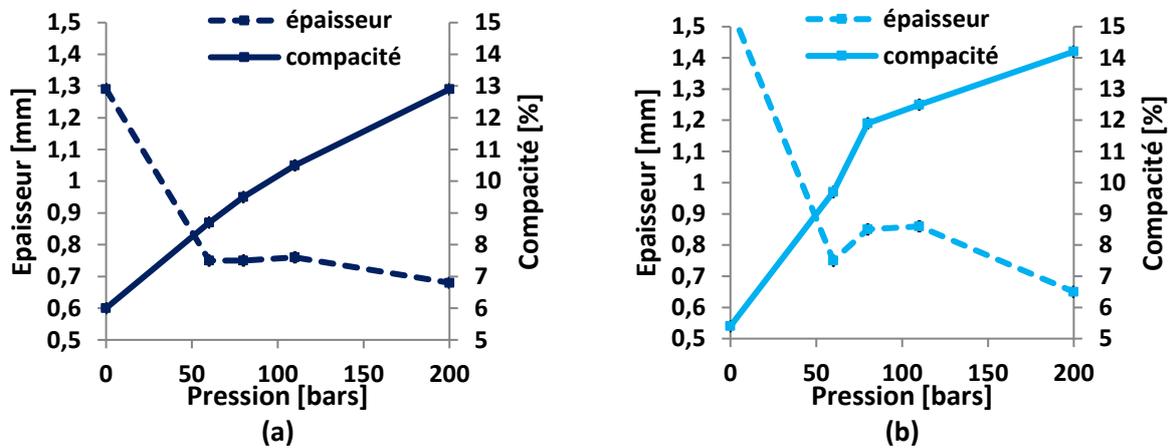


Figure E3 : Propriétés structurales des nontissés cardés à morphologie 37 îles-en-mer :
(a) PA₆_{îles}PP_{mer} et (b) PP_{îles}PA₆_{mer}

1.2.2 Analyse de la perméabilité à l'air

1.2.2.1 Propriétés des voiles nontissés avec des fibres 300 îles-en-mer

La perméabilité à l'air est analysée sur des échantillons de voiles avant le passage à l'hydroliage. Ils sont désignés comme références. La **Figure E4** décrit l'évolution de la perméabilité à l'air en fonction des pressions d'hydroliage pour chaque association de polymères. Le protocole de test est identique à celui décrit dans le **Chapitre D**.

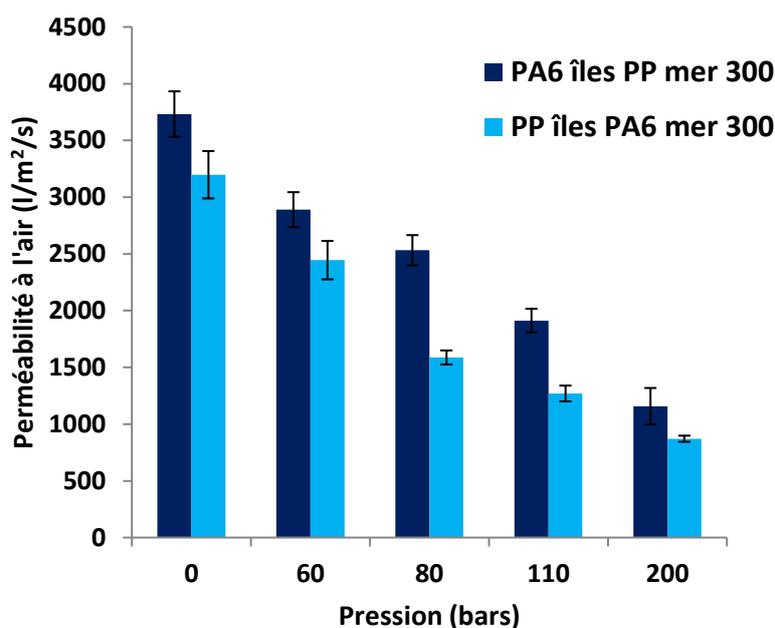


Figure E4 : Influence de la pression sur la perméabilité à l'air des voiles cardés

En fonction de la nature chimique des îles et de la mer, nous observons une différence dans les valeurs de perméabilité à l'air avant le passage à l'hydroliage. Cette différence est attribuée à la mise en œuvre des voiles. En effet, les filaments issus du filage bicomposant subissent plusieurs actions mécaniques telles que l'étape d'ouvraison qui consiste en un passage entre des cylindres recouverts de pointes métalliques, et l'étape d'aiguilletage qui en plusieurs va-et-vient entremêlent les fibres pour les consolider. La valeur de perméabilité à l'air est plus faible pour l'association de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ car les composants se séparent plus facilement dans cette configuration [3].

La pression minimale appliquée (60 bars) permet une diminution nette de la perméabilité à l'air qui passe de 3197 à 2445 $l.m^{-2}.s^{-1}$ pour la combinaison $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et 3732 à 2890 $l.m^{-2}.s^{-1}$ pour le voile de fibres $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. L'écart de valeurs est plus important sur l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ car le placement du PA6 en mer permet de limiter la cohésion des matériaux à travers l'interface séparant les composants comme démontré dans le **Chapitre C**. L'augmentation de la pression des injecteurs permet de diminuer la perméabilité à l'air des voiles pour atteindre une valeur en dessous de 1000 $l.m^{-2}.s^{-1}$ pour le voile constitué des fibres $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. Ce résultat est en accord avec les travaux de Yeom *et al.* sur des fibres à morphologie 108 îles-en-mer [4].

1.2.2.2 Influence du nombre d'îles sur la diminution du diamètre des fibres : Passage de 37 à 300 îles-en-mer

L'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie est envisagée pour permettre la diminution du diamètre initial des fibres et donc d'augmenter l'efficacité de filtration. Les voiles de fibres à morphologie 37 îles-en-mer ont été analysés dans le **Chapitre D**. Ces derniers sont comparés à ceux composés de fibres à morphologie 300 îles-en-mer pour évaluer l'efficacité de filtration à travers les mesures de perméabilité à l'air. La **Figure E5** représente l'influence de la pression d'hydroliage sur la perméabilité à l'air pour chaque association de polymères et morphologie correspondante.

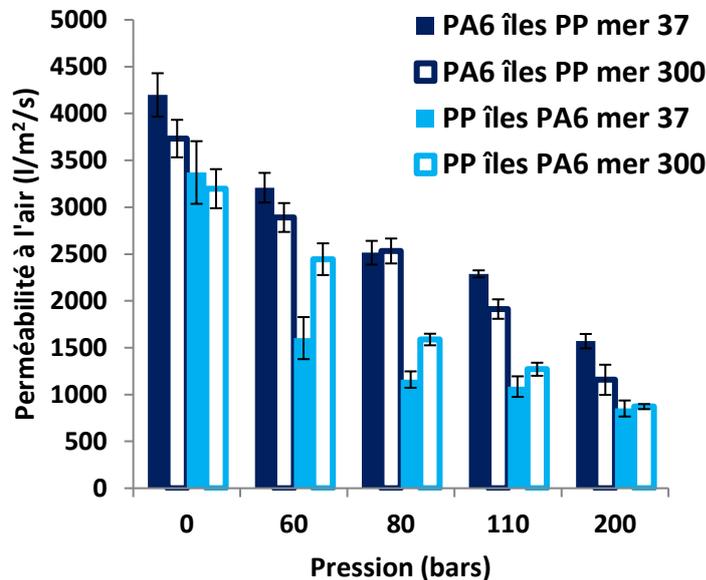


Figure E5 : Effet du nombre d'îles dans la morphologie : Influence de la pression sur la perméabilité à l'air

En s'attardant sur les valeurs de perméabilité à l'air des voiles avant leur passage à l'hydroliage, une diminution considérable de la perméabilité à l'air suivant le placement des matériaux et la morphologie considérée. En effet, les valeurs varient de $4198 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $3197 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en fonction du positionnement du PP en îles ou en mer alors que les différents voiles étaient strictement mis en œuvre dans des conditions identiques. Comme décrit précédemment, la différence de valeurs entre les associations de polymères réside dans la fracturation facilitée lorsque les composants de la fibre se séparent lors de la mise en œuvre

des voiles, par manque de cohésion. Ce résultat avait également été mis en évidence dans le **Chapitre D** sur les voiles à morphologie 37 îles-en-mer. Quant à l'influence du nombre d'îles dans la morphologie, les valeurs de perméabilité à l'air sont plus faibles avec l'augmentation du nombre d'îles. L'application d'actions mécaniques supplémentaires (trois passages à l'ouvreuse), pour les fibres constituées de 300 îles-en-mer, favorise l'éclatement des fibres constituant les voiles ou la libération des fibres de diamètres plus faibles.

La focalisation sur l'analyse de perméabilité à l'air pour la pression minimale de 60 bars permet de mettre en évidence l'influence du placement des matériaux sur la fracturation des fibres. De plus, les composants présentent une différence considérable dans les valeurs de perméabilité à l'air, qui passent de $1602 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $2445 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les morphologies 37 et 300 îles-en-mer respectivement. L'écart entre ces valeurs ne traduit pas le résultat intuitivement attendu, à savoir une diminution de la perméabilité à l'air en augmentant le nombre d'îles dans la morphologie. Ce résultat peut être attribué à un taux de fracturation plus faible sur la morphologie 300 îles-en-mer ou encore une fracturation incomplète de la structure. L'analyse par microscopie électronique à balayage permettra de confirmer ou non cette hypothèse. Le passage de 37 à 300 îles-en-mer montre une différence dans les valeurs de perméabilité à l'air. L'association $\text{PA}_{6\text{îles}}\text{PP}_{\text{mer}}$ quant à elle ne présente pas cette tendance mais une légère diminution de la perméabilité à l'air qui passe de $3208 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $2890 \text{ l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. L'hypothèse permettant de justifier ces résultats peut être l'obtention de fibres fines supplémentaires suite à l'action mécanique subie par le passage à l'hydroliage.

L'augmentation de la pression des injecteurs entraîne un plus fort impact sur les voiles et donc une fracturation plus importante des fibres. Quel que soit la position des polymères au sein de la fibre, les valeurs de perméabilité à l'air sont plus faibles avec l'augmentation de la pression d'hydroliage. Toutefois, l'association $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA}_{6\text{mer}}$ permet une diminution plus importante contrairement à l'association $\text{PA}_{6\text{îles}}\text{PP}_{\text{mer}}$. En augmentant le nombre d'îles dans la morphologie, les valeurs de perméabilité à l'air diminuent également sauf pour l'association $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA}_{6\text{mer}}$. En effet, les échantillons de voiles des fibres à morphologie 37 îles-en-mer possèdent des valeurs de perméabilité à l'air plus faibles à 60 bars. Ce résultat peut être la conséquence d'une fracturation des fibres constituant les voiles qui se produit juste en surface ou encore la fracturation incomplète de la structure constituée de 300 îles-en-mer.

1.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats présentés précédemment ont permis de mettre en évidence une nouvelle fois l'influence du placement des matériaux dans la morphologie sur la fracturation des fibres constituant les voiles. L'augmentation de la pression des injecteurs favorise l'éclatement de la structure. Cependant des écarts dans les valeurs de perméabilités à l'air ont été constatés pour les échantillons de voiles dits de référence. Ceci peut être attribué à une dissociation prématurée des fibres avant le passage à l'hydroliage. L'observation microscopique de la surface des voiles permet de confirmer cette hypothèse. La **Figure E6** représente les clichés des surfaces des voiles avant leur passage à l'hydroliage.

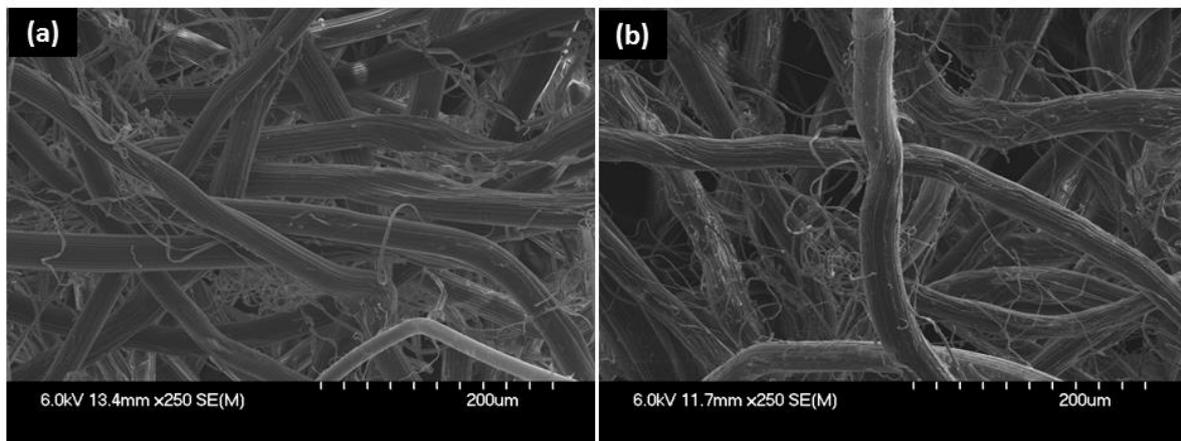


Figure E6 : Observation microscopique (MEB) de la surface des voiles nontissés avant le passage à l'hydroliage : (a) PA6_{fibres}PP_{mer} et (b) PP_{fibres}PA6_{mer}

La **Figure E6** montre que les fibres de chaque voile sont fracturées pendant le procédé de cardage, avant leur passage à l'hydroliage favorisant l'obtention de fibres fines. Les deux associations de polymères présentent des fibres séparées, ce qui est en accord avec les résultats de perméabilité à l'air obtenus dans la section précédente. Une coupe transversale des voiles a été réalisée afin de savoir si la fracturation des fibres se faisait principalement en surface ou sur toute l'épaisseur des échantillons. La **Figure E7** montre les clichés microscopiques associés aux voiles étudiés avant le passage à l'hydroliage. L'observation des clichés microscopiques a été réalisée suivant le protocole expérimental identique à celui utilisé dans les chapitres précédents. Les coupes sont effectuées à l'université de Lorraine au sein du laboratoire réactions et génie des procédés (LRGP) à Nancy par Selven Rungiah.

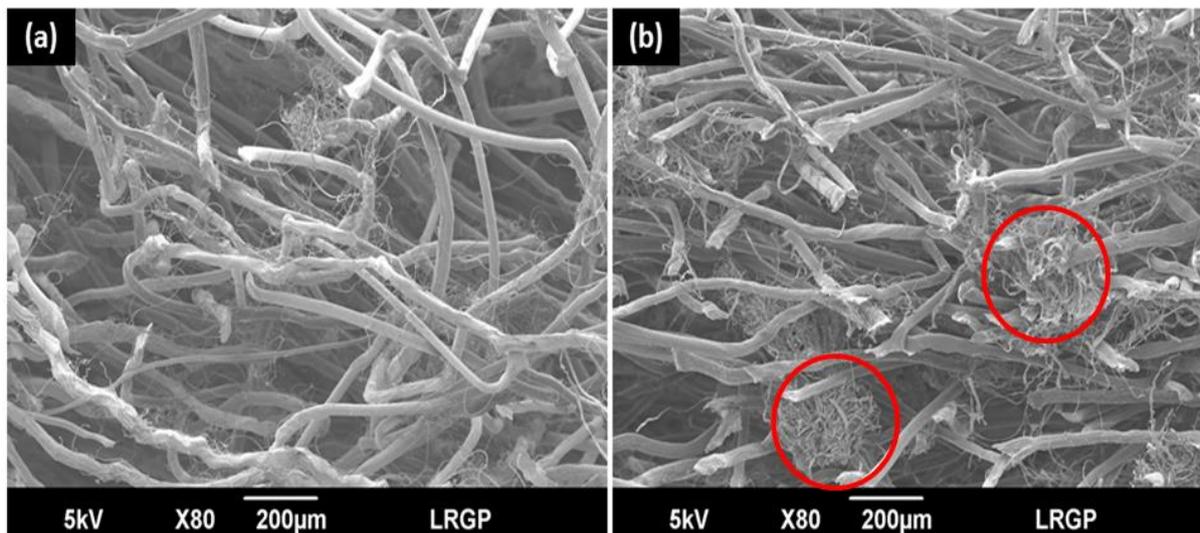


Figure E7 : Coupes transversales (MEB) des voiles nontissés avant le passage à l'hydroliage :
 (a) PA6_{fibres}PP_{mer} et (b) PP_{fibres}PA6_{mer}

Des fibres fines peuvent être observées au sein de la structure nontissée PP_{fibres}PA6_{mer} en quantité plus importante comme démontré dans la **Figure E7** (b) par les cercles rouges. L'observation des coupes transversales permet de valider la fracturation des fibres qui ne se manifeste pas qu'en surface des voiles nontissés mais aussi dans leur épaisseur. L'association PA6_{fibres}PP_{mer} présente également des fibres fines suite aux différentes actions mécaniques subies par le voile lors de sa fabrication, mais en quantité plus faible.

La **Figure E8** représente les clichés microscopiques des surfaces des voiles nontissés après leur passage à l'hydroliage aux pressions de 60, 110 et 200 bars. Il apparaît clairement que les fibres constituant les voiles se fracturent à la pression minimale appliquée, soit 60 bars. L'association PP_{fibres}PA6_{mer} présente un nombre de fibres fines plus élevé que l'association PA6_{fibres}PP_{mer}. Cette observation est en accord avec les résultats de perméabilité à l'air précédents et conforte l'hypothèse de départ de l'influence du placement des matériaux sur la fracturation des fibres.

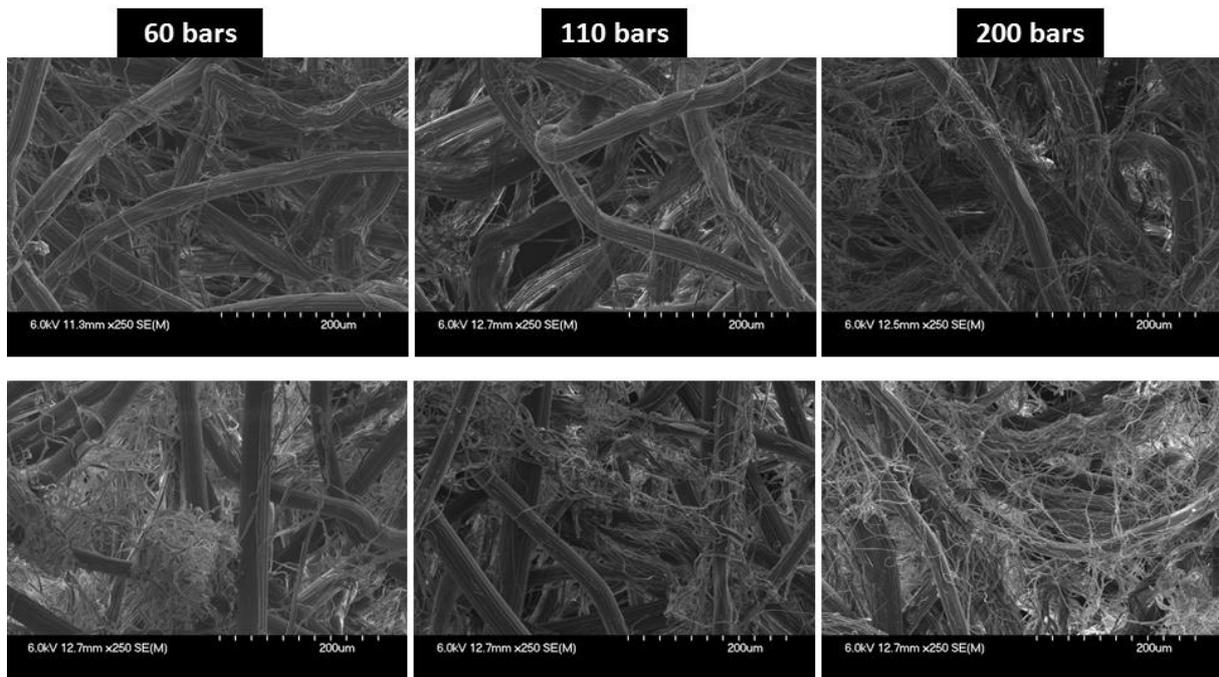


Figure E8 : Influence de la pression d'hydrolyse sur la fracturation des fibres (MEB) :
 $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ (haut) et $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ (bas)

Cependant, il convient de noter que les mesures de perméabilité à l'air variaient très peu suivant le nombre d'îles dans la morphologie. La technique expérimentale utilisée ne permet pas d'évaluer directement le diamètre des fibres après fracturation. En effet, les mesures de perméabilité à l'air à différentes pressions, permettent de déterminer la résistance au passage de l'air, propriété liée à l'efficacité de l'air. La diminution de la perméabilité à l'air est favorisée par la diminution du diamètre des fibres [5]. Comme pour la perméabilité à l'air, l'observation microscopique des voiles permet d'évaluer indirectement la fracturation des fibres avec l'augmentation de la pression d'hydrolyse. Cette méthode est principalement utilisée dans la littérature [2,6,7]. Cependant, le diamètre des fibres après fracturation peut être estimé selon l'Équation D6 présentée dans le chapitre précédent.

Ainsi, le diamètre est évalué à $1,1 \mu\text{m}$ après fracturation, la structure 300 îles-en-mer favorise la diminution du diamètre qui était estimé à $3,2 \mu\text{m}$ avec la morphologie 37 îles-en-mer. La fracturation des fibres à morphologie 300 îles-en-mer devrait conduire à la réduction de la perméabilité à l'air car la diminution du diamètre favorise l'augmentation de l'efficacité de filtration [8]. Hors, la comparaison des valeurs de perméabilité à l'air des voiles composés de

37 îles de PP et ceux des 300 îles de PP ne mène pas à cette conclusion. Pour expliquer ce résultat, nous avons émis l'hypothèse d'une fracturation incomplète de la structure 300 îles-en-mer. En effet, les fibres plus fines sont confinées dans la structure. Ainsi la force d'impact des jets d'eau agirait principalement en surface de la fibre qui serait susceptible de ne libérer que les fibres de la périphérie de la morphologie. De plus, la configuration PP_{îles}PA6_{mer} facilite la pénétration des jets d'eau dans la structure car le PP étant hydrophobe est placé au sein de la morphologie. La **Figure E9** représente deux grossissements, (x700 (a) et x2000(b)), d'une fibre PP_{îles}PA6_{mer} partiellement fracturée à 200 bars comme indiqué par les flèches.

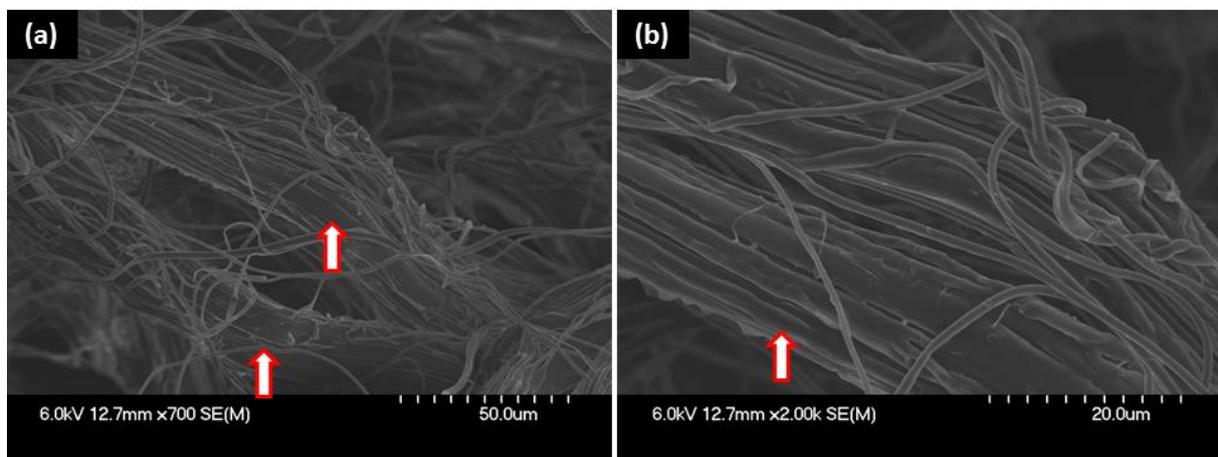


Figure E9 : Observation (MEB) de la fracturation incomplète de la fibre PP_{îles}PA6_{mer} :
(a) Grossissement x700 et (b) Grossissement x2000

La libération de toutes les fibres de la structure 300 îles-en-mer se révèle être incomplète avec la pression d'hydroliage maximale de 200 bars. L'augmentation de la pression entraîne l'altération du voile ; l'ajout d'une action mécanique supplémentaire pourrait fracturer toute la fibre comme l'ont démontré Pradhan *et al.* [9] en multipliant les passages à l'hydroliage du voile composé de 37 îles-en-mer.

Une observation transversale par MEB des voiles, après hydroliage, a été réalisée. La **Figure E10** montre les clichés correspondants aux associations PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer} à la pression de 200 bars. Les coupes présentent également une fracturation incomplète de la

structure d'une même fibre même si les fibres ne s'éclatent pas qu'en surface mais aussi au sein du voile.

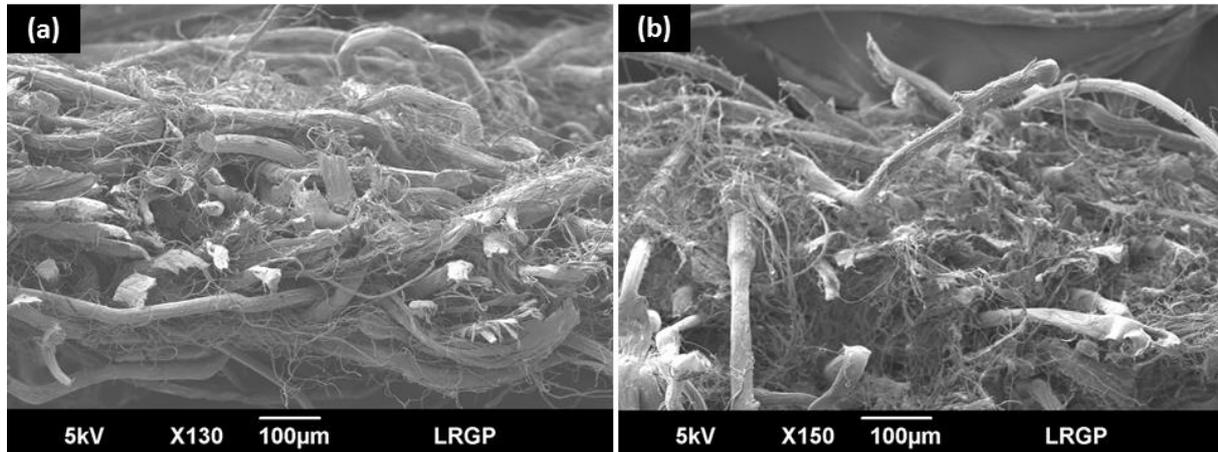


Figure E10 : Coupes transversales (MEB) des voiles nontissés après fracturation à la pression de 200 bars :

(a) $PA6_{\text{fibres}}PP_{\text{mer}}$ et (b) $PP_{\text{fibres}}PA6_{\text{mer}}$

L'obtention de fibres fines est observée pour les deux voiles, cependant l'association de polymères $PP_{\text{fibres}}PA6_{\text{mer}}$ offre la possibilité de libérer un nombre d'îles plus important que la configuration $PA6_{\text{fibres}}PP_{\text{mer}}$ aussi bien à la surface qu'au sein du voile nontissé.

1.2.4 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des voiles nontissés

La contrainte à la rupture est évaluée en fonction de la pression d'hydroliage. Cette analyse est réalisée pour évaluer l'influence du procédé d'hydroliage sur la fracturation des fibres. En effet, la diminution du diamètre des fibres peut permettre un enchevêtrement plus important et une orientation préférentielle dans le sens de production des voiles.

1.2.4.1 Propriétés des voiles nontissés à morphologie 300 îles-en-mer

La **Figure E11** représente l'évolution de la contrainte à la rupture des voiles nontissés en fonction de la pression d'hydroliage. Les sens (MD) et (CD) sont analysés pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

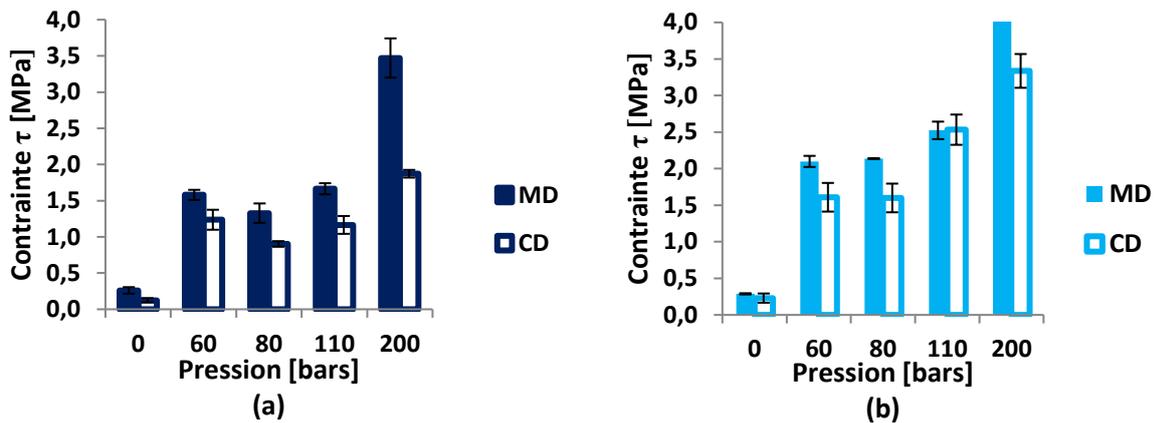


Figure E11 : Influence de la contrainte à la rupture en fonction de la pression d'hydroliage dans les sens machine (MD) et travers (CD) : (a) $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ et (b) $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$

Pour les deux associations de polymères, la contrainte à la rupture augmente avec la pression d'hydroliage appliquée. Même si les propriétés dans le sens machine (MD) restent supérieures à celles du sens travers (CD), l'écart n'est pas élevé. Ce résultat peut être attribué au procédé de fabrication par cardage. En effet, il favorise l'orientation des fibres dans le sens machine (MD). Les fibres sont donc réorientées dans le sens de production. Pour des pressions supérieures à 110 bars, les contraintes à la rupture pour l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ sont plus importantes que celles du couple $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Cette différence peut être attribuée à un enchevêtrement des fibres plus important qui conduit à une forte résistance à la traction [10].

1.2.4.2 Influence du nombre d'îles dans la morphologie : Passage de 37 à 300 îles-en-mer

Les **Figure E12** et **Figure E13** montrent l'évolution de la contrainte à la rupture pour les deux associations de polymères. L'influence du nombre d'îles dans la morphologie est analysée.

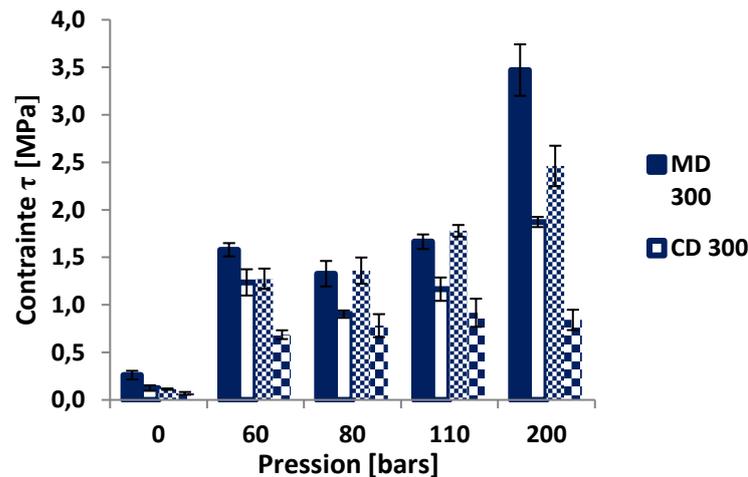


Figure E12 : Influence de la contrainte à la rupture des voiles PA6_{îles}PP_{mer} en fonction de la pression d'hydroliage pour les sens machine (MD) et travers (CD)

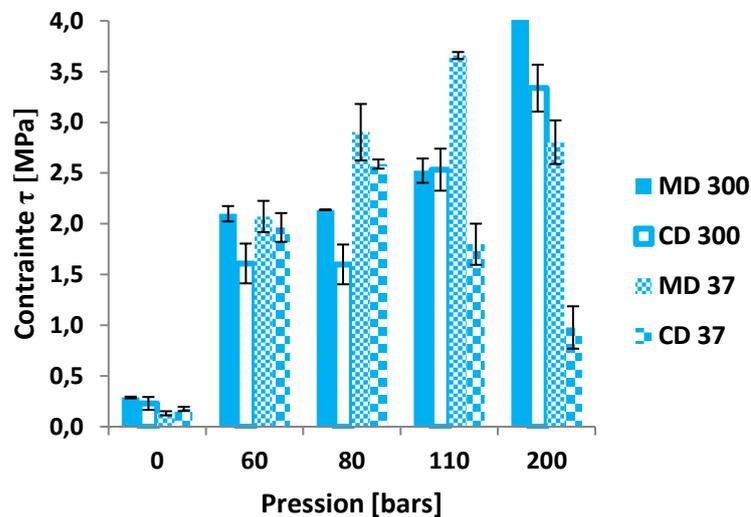


Figure E13 : Influence de la contrainte à la rupture des voiles PP_{îles}PA6_{mer} en fonction de la pression d'hydroliage pour les sens machine (MD) et travers (CD)

La contrainte à la rupture à 200 bars est plus élevée avec l'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie. Ce résultat peut être attribué à l'enchevêtrement plus important des fibrilles de petites tailles [10]. Cet entremêlement est plus important pour l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. Les matériaux sont plus isotropes avec des propriétés mécaniques équivalentes en sens (MD) et (CD). Cependant l'écart de résistance à la rupture entre (MD) et (CD) se creuse à 200 bars pour les deux associations de polymères. En effet, à partir d'une énergie reçue, la mobilité est perdue face à la consolidation importante de la structure.

1.2.5 Conclusion partielle

Afin de diminuer en finesse le diamètre des fibres, le nombre d'îles dans la morphologie bicomposante est augmenté de 37 à 300 îles. La mise en œuvre nécessite un pack de filage spécifique dont la complexité des plaques de distribution ont rendu la distribution des polymères à travers les plaques de distribution plus difficile à contrôler même après avoir ajusté les paramètres du procédé. Toutefois, les fibres $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ à 300 îles en mer obtenues ont été transformées en voiles nontissés par le procédé de cardage pour les fracturer ultérieurement. L'analyse de la fracturation des fibres, par les mesures de perméabilité à l'air, a montré un éclatement important des deux types de fibres avant leur passage à l'hydroliage. Ceci est attribué aux nombreuses actions mécaniques subies par les fibres lors de leur transformation en voiles par cardage. Après le passage à l'hydroliage, l'augmentation de la pression permet de fracturer en quantité importante les fibres que ce soit en surface ou encore dans toute l'épaisseur des voiles. L'effet du nombre d'îles passant de 37 à 300 îles a été étudié en comparant les valeurs de perméabilité à l'air obtenues pour chaque association de polymères et morphologie. La morphologie 300 îles-en-mer permet certes de diminuer le diamètre des fibres mais la fracturation totale de la fibre n'est pas observée par microscopie électronique à balayage. La structure très compacte des 300 îles permet la libération des fibrilles en périphérie seulement. Toutefois, l'obtention de fibres fines en grande quantité est facilitée avec l'association de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. L'augmentation de la contrainte à la rupture pour des pressions élevées permet de confirmer ce résultat. Ainsi,

l'optimisation des paramètres de procédé en vue de la diminution du diamètre des fibres est possible en augmentant le nombre d'îles selon la configuration PP_{îles}PA6_{mer}.

2 Influence de l'étirage sur les filaments issus du filage bicomposant

La première étape d'optimisation de fabrication des fibres fines passait par le passage de 37 à 300 îles en mer dans la morphologie bicomposante. La seconde étape se concentre sur le paramètre du procédé faisant varier la vitesse des rouleaux d'étirage afin de diminuer le diamètre initial des fibres. Ainsi, des fibres encore plus fines peuvent être obtenues après leur fracturation à l'hydroliage. Dans cette partie, l'influence du rapport d'étirage sur les filaments est traitée avec une première section sur les conditions d'étirage testées, puis les propriétés mécaniques en traction uniaxiale seront analysées suivies de l'étude des transitions thermiques.

2.1 Conditions de mise en œuvre

Dans les chapitres précédents, les conditions de filage étaient fixées afin de limiter l'influence de paramètres de procédé. Ainsi, le rapport d'étirage entre les rouleaux d'alimentation et d'étirage avait été imposé à 2. En effet, comme nous avons principalement étudié l'influence du placement des polymères dans la morphologie, le rapport d'étirage qui peut être imposé dépend du polymère placé à l'extérieur afin d'éviter toute rupture du polymère en périphérie. Le placement des matériaux dans la morphologie reste la problématique principale au cours de cette thèse car une des deux configurations étudiées facilite la séparation des composants. Nous avons testé deux autres étirages en augmentant d'une unité le rapport d'étirage initial dans le but de réduire le diamètre initial des fibres. Ainsi, un différentiel de vitesses entre le rouleau d'alimentation et le rouleau d'étirage est

ajusté pour faire varier l'étirage des filaments. Les conditions d'étirage sont rassemblées dans le **Tableau E2**.

Rapport d'étirage	Vitesses Rouleaux (m.min ⁻¹)			Température Rouleaux (°C)
	R ₁	R ₂	R ₃	
E ₁ = 2	450	905	915	45
E ₂ = 2,8	450	1260	1270	45
E ₃ = 3,6	450	1600	1610	45

Tableau E2 : Conditions d'étirage testées pour les deux associations de polymères PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer}

Le diamètre d'un monobrin est déterminé *via* l'unité textile, le tex en pesant une longueur donnée de multifilaments. La **Figure E14** représente l'évolution du titre en fonction du taux d'étirage appliqué pour les deux associations de polymères PP_{îles}PA6_{mer} et PA6_{îles}PP_{mer}. Le titre des monofilaments des deux combinaisons de polymères diminue avec l'augmentation du taux d'étirage. L'influence du placement des matériaux sur les propriétés mécaniques pourra être étudiée car le titre varie peu selon la configuration. Le taux d'étirage maximal applicable permet d'atteindre un diamètre initial de filament de l'ordre de 21 µm, diminuée de 25% par rapport à celle correspondant au taux d'étirage de départ, soit 28 µm.

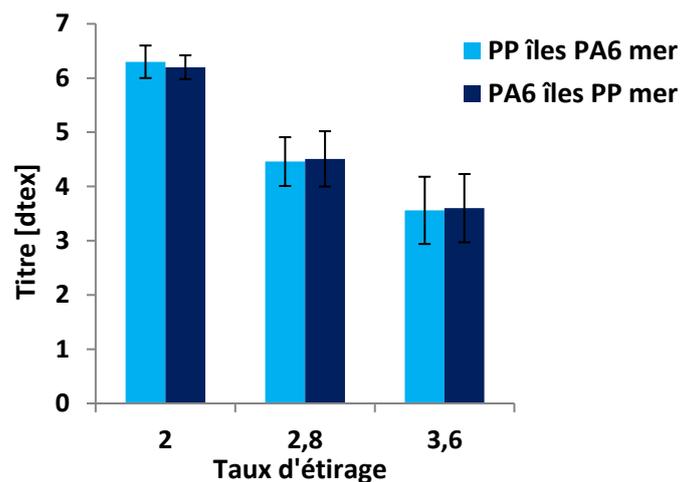


Figure E 14 : Titre d'un monofilament (dtex) en fonction du taux d'étirage pour les deux associations de polymères PA6_{îles}PP_{mer} et PP_{îles}PA6_{mer}

2.2 Analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale

Le comportement mécanique des filaments bicomposants est étudié afin de mettre en évidence l'influence du placement des matériaux selon le rapport d'étirage pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. La décohésion des composants de la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ devrait conduire à une diminution du module et de la contrainte à la rupture contrairement à la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Les matériaux sont mis en œuvre dans les proportions massiques identiques. L'effet du nombre d'îles dans la morphologie, soit le passage de 1 à 300 îles, est également étudié pour un taux d'étirage de 2, étirage minimal appliqué. La technique expérimentale de caractérisation mécanique est identique à celle décrite dans le **Chapitre C**.

2.2.1 Module d'Young

2.2.1.1 Influence de l'étirage

La **Figure E15** représente l'évolution du module d'Young en fonction du taux d'étirage pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Rappelons que le module d'Young est calculé à partir de la pente de la courbe du suivi de la contrainte en fonction de la déformation.

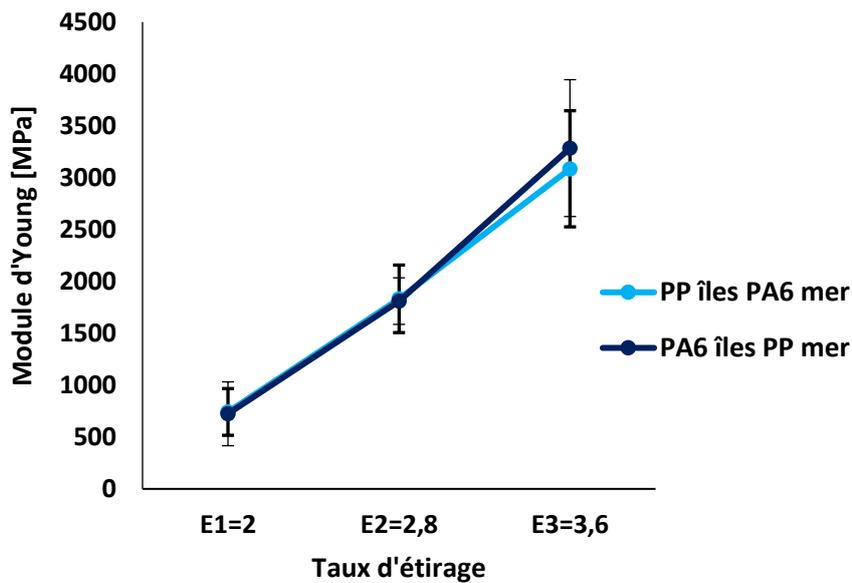


Figure E15 : Module d'Young des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en fonction du taux d'étirage

Le module d'Young des deux associations de polymères augmente avec le taux d'étirage applicable. L'augmentation des vitesses des rouleaux permet un étirage conséquent qui augmente les performances mécaniques des fibres. L'orientation moléculaire étant favorisée avec l'étirage d'où l'augmentation du module d'Young. Aucune différence remarquable n'est constatée entre les deux associations de polymères étudiées. Le module est légèrement plus important quand le PP est à l'extérieur de la morphologie. Ceci peut être attribué à la cohésion des matériaux plus importante dans la configuration $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

2.2.1.2 Influence du nombre d'îles sur la cohésion des composants des fibres

Nous proposons de comparer les valeurs du module d'Young en fonction du nombre d'îles dans la morphologie : 1, 37 et 300. La structure à une seul île-en-mer correspond à la morphologie cœur/gaine étudiée précédemment dans le **Chapitre C**. La comparaison est également étudiée en fonction du placement des matériaux dans la structure. La **Figure E16**

représente l'évolution du module d'Young en fonction du nombre d'îles pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

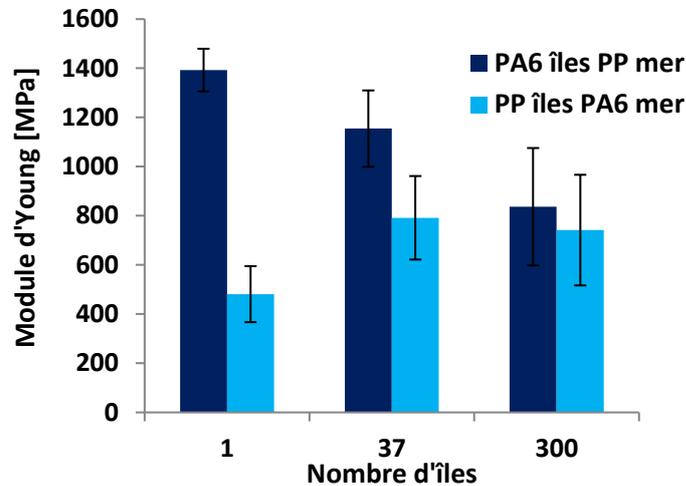


Figure E16 : Module d'Young des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en fonction du nombre d'îles

La première différence observée dans la **Figure E16** est la diminution de la valeur du module d'Young pour l'association de polymères $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ avec l'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie alors que celle de la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ augmente. L'écart dans les valeurs du module d'Young entre les deux associations de polymères se réduit considérablement quand le nombre d'îles augmente. Nous avons démontré dans les précédents chapitres que la présence du PA6 à l'extérieur de la morphologie cristallisant en premier contraint le PP. En effet, il cristallise à plus basse température ce qui crée un vide à l'interface séparant les composants. Plus l'épaisseur de la zone interfaciale est importante et moins le transfert de contraintes est assuré entre les composants. Cependant, l'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie conduit à l'augmentation de la zone interfaciale dans le sens où 37 interfaces séparent le PP du PA6. Toutefois, en considérant une seule île, l'épaisseur de la zone interfaciale se trouve alors réduite ce qui expliquerait l'augmentation de la valeur du module de la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et la diminution observée pour la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. L'augmentation du nombre d'îles dans la morphologie permet aux îles d'absorber plus d'énergie lorsque la

fibres est sollicitée, en effet la propagation d'une striction qui conduit à la rupture de la mer permet la libération des îles qui s'entassent entre elles.

2.2.2 Contrainte à la rupture

2.2.2.1 Influence de l'étirage

La **Figure E17** montre l'évolution des valeurs de contrainte à la rupture en fonction du taux d'étirage pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

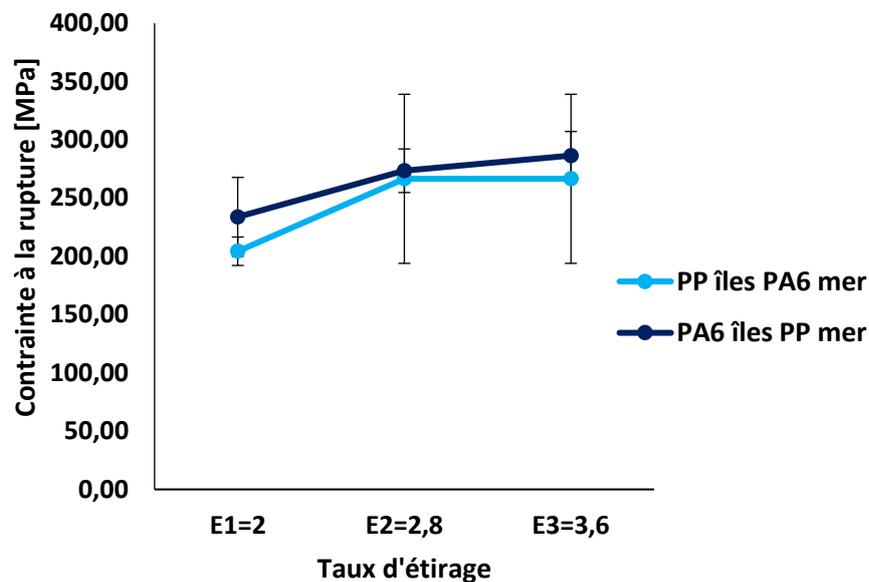


Figure E17 : Contrainte à la rupture des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en fonction du taux d'étirage

L'évolution de la contrainte à la rupture suit la même tendance que celle du module d'Young. Pour les deux types de filaments étudiés, la contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation du taux d'étirage. Ceci est attribué à l'augmentation de l'orientation moléculaire des chaînes qui améliorent les performances mécaniques. Une légère augmentation des valeurs de la contrainte à la rupture est notée quand le PP est placé en périphérie de la morphologie, en effet la cohésion entre les matériaux est plus importante dans la configuration $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$.

2.2.2.2 Influence du nombre d'îles sur la cohésion des composants des fibres

Le passage d'une morphologie à 37 puis 300 îles en mer est étudié pour le taux d'étirage minimal appliqué. L'effet du nombre d'îles sur la valeur de la contrainte à la rupture pour chaque association de polymères est représenté dans la **Figure E 18**.

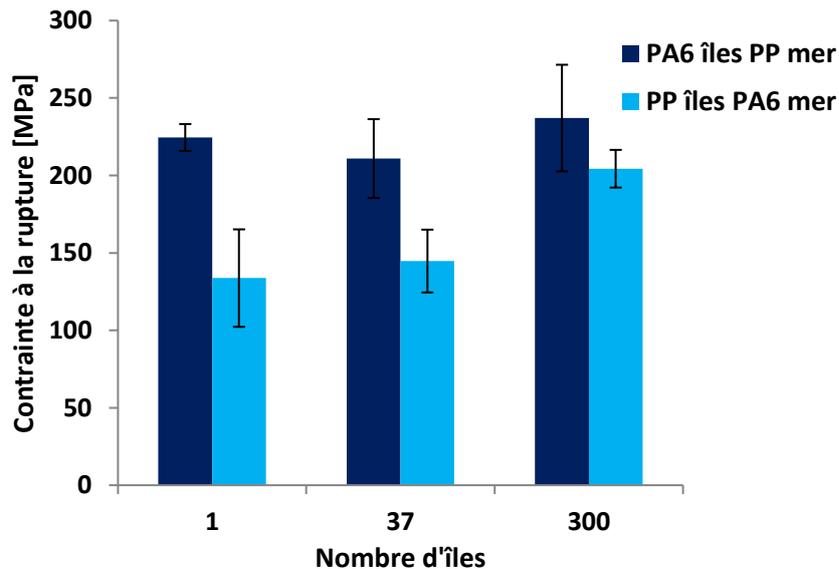


Figure E 18 : Contrainte à la rupture des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en fonction du nombre d'îles

La contrainte à la rupture augmente de 133 MPa à 204 MPa pour la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ lorsque nous passons de une à 300 îles. L'augmentation de la valeur de la contrainte à la rupture est lié à la libération des fibrilles en surface de la fibre. Ainsi, l'augmentation de la contrainte à la rupture est attribuée à la variation du diamètre du filament lorsqu'il est étiré en traction. La contrainte à la rupture évolue peu pour l'association de polymères $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Dans ses travaux de thèse, Federova avait également conclu à une absorption d'énergie plus importante avec l'augmentation du nombre d'îles formant la morphologie à 108 îles-en-mer [11].

2.2.3 Allongement à la rupture

2.2.3.1 Influence de l'étirage

Comme pour le module d'Young et la contrainte à la rupture, l'influence du taux d'étirage est étudié pour les deux associations de polymères $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. La **Figure E19** montre le suivi de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'étirage.

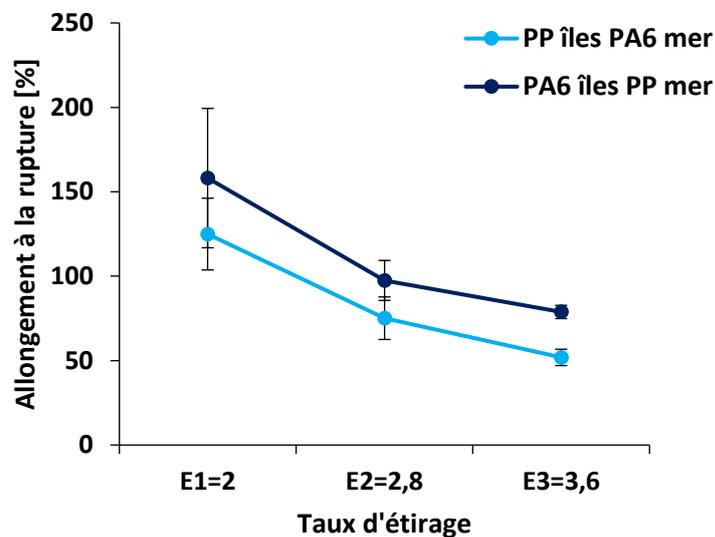


Figure E19 : Allongement à la rupture des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en fonction du taux d'étirage

Quel que soit le placement des matériaux dans la morphologie, les valeurs d'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation du taux d'étirage. Cependant l'association de polymères $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ présente une diminution de l'allongement à la rupture plus faible. Ce comportement est dû à la meilleure cohésion entre les matériaux. En effet, comme nous l'avons démontré dans le **Chapitre C**, la configuration où le PP est à l'extérieur de la morphologie favorise une cohésion plus forte et les interactions entre les composants facilitées à l'interface. La cohésion mécanique est alors facilitée pour la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Il convient de remarquer que les valeurs d'allongement à la rupture passent de 158 % à 78 %

pour l'association de polymères $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ et les valeurs diminuent la fibre $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$. Cette diminution importante est reliée à l'orientation moléculaire des chaînes de polymère qui est favorisée avec l'étirage. Le taux d'étirage n'est pas maximal pour la configuration où le PP est en périphérie de la morphologie. C'est pourquoi l'association de polymères $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ possède une valeur d'allongement à la rupture légèrement plus élevée au taux d'étirage maximal étudié.

2.2.3.2 Influence du nombre d'îles sur la cohésion des composants des fibres

Après avoir étudié l'influence du taux d'étirage sur les valeurs d'allongement à la rupture, l'effet du nombre d'îles est analysé pour le taux d'étirage minimal appliqué, soit une valeur de 2. La **Figure E20** illustre l'évolution des valeurs d'allongement à la rupture en fonction du nombre d'îles pour les deux types de fibres étudiées.

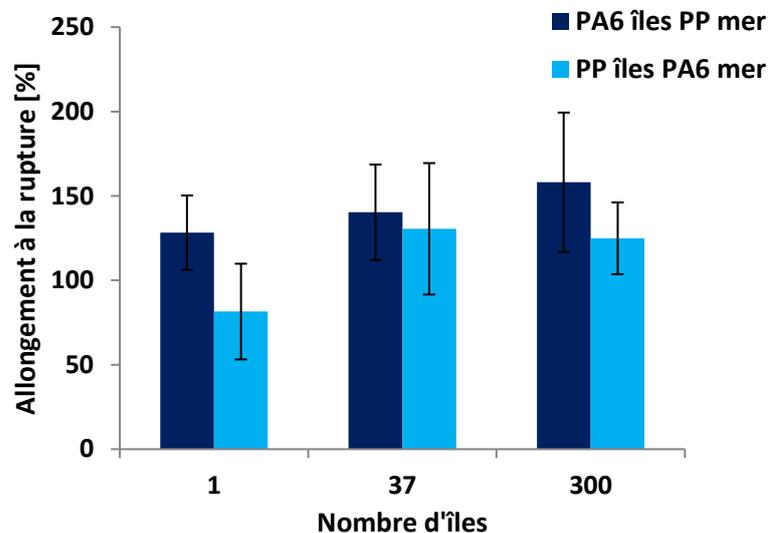


Figure E20 : Allongement à la rupture des filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$ en fonction du nombre d'îles

Les valeurs d'allongement à la rupture varient peu en fonction du nombre d'îles dans la morphologie $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. Une diminution est notée quand le PA6 est placé à l'extérieur, de

plus la configuration avec une seule île possède la plus faible valeur d'allongement à la rupture. En effet, la rupture prématurée de la fibre conduit à l'allongement du matériau en cœur seul, le PP qui continue à s'étirer lors de la sollicitation mécanique. Le faible étirage appliqué conduit à des valeurs d'allongement à la rupture supérieures à 100% pour les deux associations de polymères avec l'augmentation du nombre d'îles. Ce résultat peut être attribué à la faible orientation des chaînes dans le sens de la fibre.

2.3 Conclusion partielle

L'optimisation des paramètres de mise en œuvre des filaments bicomposants *via* la morphologie à 300 îles-en-mer est étudiée avec la variation du taux d'étirage sur les filaments $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. L'étirage maximal applicable dépend des propriétés mécaniques des polymères, en particulier celui placé en périphérie de la morphologie. En effet, le placement du polymère dont la contrainte à la rupture est supérieure à celle du deuxième composant peut conduire à la rupture prématurée de la fibre. Le taux d'étirage maximal a été appliqué en fonction de l'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et trois étirages ont été étudiés : 2, 2,8 et 3,6. L'amélioration des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux d'étirage est observée pour les deux associations de polymères. Une légère augmentation dans les valeurs du module d'Young et de la contrainte à la rupture pour la fibre $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$, ce résultat est attribué à la cohésion plus forte entre les matériaux. L'allongement à la rupture diminue en fonction du taux d'étirage, elle reste supérieure à 100% quand le PP est placé en mer. L'influence du nombre d'îles, en passant par 1, 37 et 300 îles, a été étudiée pour un taux d'étirage minimal de 2. L'augmentation du nombre d'îles permet de libérer des fibrilles qui s'entassent et absorbent la contrainte appliquée sous sollicitation ; cela revient donc à étudier le comportement mécanique d'une structure cohésive avec un nombre d'îles plus faible. Ce comportement conduit à des valeurs du module d'Young et de la contrainte à la rupture sensiblement identiques entre les deux associations de matériaux.

3 Conclusion

L'augmentation du nombre d'îles de 37 à 300 permet théoriquement de diminuer le diamètre initial des fibres. Ce dernier était initialement fixé à 26 μm avant le passage à l'hydroliage. L'augmentation des pressions permet de fracturer les fibres composant les voiles $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA6}_{\text{mer}}$ et $\text{PA6}_{\text{îles}}\text{PP}_{\text{mer}}$. La diminution des valeurs de perméabilité à l'air met en évidence cette fracturation avec l'obtention de fibres plus fines. L'analyse microscopique confirme ce constat. Toutefois, l'association $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA6}_{\text{mer}}$ facilite la séparation des composants. La résistance à la traction est plus élevée dans cette configuration avec l'augmentation de la pression d'hydroliage. La mobilité des fibres est donc plus importante et favorise leur enchevêtrement. La fracturation des fibres à 300 îles-en-mer se fait principalement en surface et permet de libérer des fibrilles d'un diamètre équivalent de 1,1 μm . La morphologie à 37 îles-en-mer permettait d'atteindre un diamètre de 3,2 μm . L'influence de l'étirage sur les filaments bicomposants issus du filage est réalisée pour diminuer le diamètre initial. En effet, l'étirage de 2 impose un diamètre de l'ordre de 26 μm . La cohésion des matériaux est renforcée pour l'association $\text{PA6}_{\text{îles}}\text{PP}_{\text{mer}}$ comme démontré dans le **Chapitre C**. L'augmentation de l'étirage permet d'obtenir des filaments avec une contrainte à la rupture plus élevée et un diamètre initial plus faible de 21 μm . Ainsi, le diamètre des fibres peut encore être diminué après la fracturation par le procédé d'hydroliage.

Références bibliographiques

- [1] W.H. Hills, W. Melbourne, Method of making plural component fibers - US patent 5,162,074, 1992.
- [2] B. Pourdeyhimi, N. V. Fedorova, S.R. Sharp, Micro and nanofiber nonwoven spunbonded fabric, US 8,349,232,B2, 2013. doi:10.1016/j.(73).
- [3] E. Ayad, A. Cayla, F. Rault, A. Gonthier, T. LeBlan, C. Campagne, E. Devaux, Influence of Rheological and Thermal Properties of Polymers During Melt Spinning on Bicomponent Fiber Morphology, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 3296-3302. doi:10.1007/s11665-016-2193-2.
- [4] B.Y. Yeom, B. Pourdeyhimi, Aerosol filtration properties of PA6/PE islands-in-the-sea bicomponent spunbond web fibrillated by high-pressure water jets, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5761-5767. doi:10.1007/s10853-011-5531-7.
- [5] C.N. Davies, Filtration of aerosols, *J. Aerosol Sci.* 14 (1983) 147-161. doi:10.1016/0021-8502(83)90039-3.
- [6] A. Durany, N. Anantharamaiah, B. Pourdeyhimi, High surface area nonwovens via fibrillating spunbonded nonwovens comprising Islands-in-the-Sea bicomponent filaments: Structure-process-property relationships, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5926-5934. doi:10.1007/s10853-009-3841-9.
- [7] M.S. Ndaró, X. Jin, T. Chen, C. Yu, Splitting of islands-in-the-sea fibers (PA6/COPET) during hydroentangling of nonwovens, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 2 (2007) 1-9.
- [8] J. Payen, P. Vroman, M. Lewandowski, a. Perwuelz, S. Calle-Chazelet, D. Thomas, Influence of fiber diameter, fiber combinations and solid volume fraction on air filtration properties in nonwovens, *Text. Res. J.* 82 (2012) 1948-1959. doi:10.1177/0040517512449066.
- [9] a. K. Pradhan, D. Das, R. Chattopadhyay, S.N. Singh, An approach of optimal designing of nonwoven air filter media: Effect of fibre fineness, *J. Ind. Text.* (2014).

doi:10.1177/1528083714559566.

- [10] N. Anantharamaiah, S. Verenich, B. Pourdeyhimi, Durable nonwoven fabrics via fracturing bicomponent islands-in-the-sea filaments, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 3 (2008) 9.
- [11] N. Fedorova, Investigation of the utility of islands-in-the-sea bicomponent fiber technology in the spunbond process, 2006.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont été réalisés dans le cadre du projet **FILAIRCO** qui regroupe trois laboratoires universitaires et centres techniques, et neuf partenaires industriels. L'objectif principal était le développement de fibres fines multicomposantes utilisables en tant que composants de nontissés pour des applications de filtration de l'air. L'amélioration des performances de cette filtration est favorisée par la diminution du diamètre des fibres ($\sim 2 \mu\text{m}$) constituant ces voiles nontissés. Aujourd'hui, le développement de nouvelles fibres d'un diamètre de cet ordre s'oriente vers l'utilisation des procédés en voie fondue qui autorisent des vitesses et des volumes de production plus élevés qu'avec les procédés en voie solvant. Le filage bicomposant propose la possibilité d'associer les polymères selon des morphologies spécifiques comme « segmentée » et « îles-en-mer » permettant cette diminution de diamètre. Cette dernière se fait par la séparation des composants de la fibre par l'application d'une action mécanique. En effet, combiné à la technologie de cardage et d'hydroliage, le filage bicomposant permet la mise en œuvre des voiles nontissés. Les matériaux polymères mis en œuvre dans les morphologies « segmentée » et « îles-en-mer » doivent être choisis judicieusement pour favoriser la séparation des composants par hydroliage. Leur association doit conduire à une interface stable où la morphologie n'est pas déformée, et une zone interfaciale de faible cohésion.

La stabilité de l'interface a été étudiée par l'influence du rapport des viscosités entre les matériaux. Un polyamide 6 (PA6) et deux polypropylènes (PP) de grades filables sont mis en œuvre pour faire varier le rapport de viscosité entre les matériaux. L'analyse de la viscosité des matériaux par les rhéométries rotationnelle et capillaire permet de couvrir une large fenêtre de taux de cisaillement. L'observation microscopique des sections de fibres en sortie de filière montre deux types de déformations. La première se manifeste à la périphérie de la morphologie « segmentée » et la seconde au centre. Pour les deux types d'instabilités, le polymère le moins visqueux encapsule le plus visqueux. Ce phénomène est plus marqué au centre de la structure lorsque le rapport des viscosités est plus élevé. Cette partie de l'étude a permis de mettre en évidence la non uniformité du gradient de cisaillement au sein de la fibre (périphérie et centre) dans les conditions de mise en œuvre. L'association présentant une

interface stable est sélectionnée pour évaluer la cohésion entre les composants suivant leur placement dans la morphologie îles-en-mer.

L'influence du placement des matériaux PP et PA6 (50/50 % en masse) est analysée dans les morphologies cœur/gaine et 37 îles-en-mer. La séparation ultérieure des composants de la fibre est facilitée lorsque les matériaux présentent une interface non cohésive. L'analyse des propriétés mécaniques en traction uniaxiale et des propriétés viscoélastiques des fibres $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$ et $PA6_{\text{cœur}}PP_{\text{gaine}}$ est réalisée pour évaluer la cohésion entre les matériaux. Les résultats expérimentaux sont comparés à des modèles théoriques prévoyant une cohésion parfaite entre les composants. La configuration $PP_{\text{cœur}}PA6_{\text{gaine}}$ possède une valeur de contrainte à la rupture faible conduisant à la rupture du matériau périphérique. Les mêmes analyses ont été conduites sur les fibres $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. La configuration $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ présente une faible cohésion entre les matériaux. En effet, le polyamide 6 cristallise le premier lors du refroidissement car il possède une température de cristallisation plus élevée que celle du polypropylène. La formation de cavités à l'interface est observée lorsque le polyamide 6 entourant le polypropylène cristallise, gênant ainsi la cristallisation du matériau en cœur. La cohésion entre les matériaux n'est pas assurée et leur séparation est facilitée. C'est cette association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ avec une **interface stable et faible** qui favorise la fracturation ultérieure des fibres.

La dissociation des composants des fibres est réalisée dans les deux configurations $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ et $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. La pertinence des résultats précédents est vérifiée par la mise en œuvre des voiles nontissés par le procédé de cardage de fibres bicomposantes et par le spunbond. Les fibres d'un diamètre équivalent de 26 μm issues du filage bicomposant sont transformées en voiles par cardage. La fracturation des voiles par hydroliage est réalisée et quatre niveaux de pressions sont évalués. La fracturation est caractérisée par l'analyse de la perméabilité à l'air et l'observation microscopique de la surface des échantillons. L'association $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ présente des valeurs de perméabilité à l'air plus faibles que celles du couple $PA6_{\text{îles}}PP_{\text{mer}}$. La fracturation des fibres $PP_{\text{îles}}PA6_{\text{mer}}$ des voiles obtenus par le procédé spunbond est également facilitée comme pour le procédé de cardage. La comparaison des résultats de perméabilité à l'air entre les deux procédés de fabrication montre un léger écart dans les valeurs obtenues. En effet, l'application de plusieurs actions mécaniques (étape d'ouvraison et d'aiguilletage) entraîne la dissociation prématurée des fibres. Le diamètre final

est évalué à **3,2 μm** . Le nombre d'îles dans la structure est augmenté de 37 à 300 pour diminuer le diamètre des fibres. L'association $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA6}_{\text{mer}}$ facilite la dissociation. Cependant, la fracturation ne se manifeste qu'en périphérie et non sur la totalité des fibres. L'augmentation de la pression ne favorise pas la dissociation mais déchire les voiles. Toutefois, des fibrilles d'un diamètre de l'ordre d'**1,1 μm** ont été obtenues après fracturation des fibres d'un diamètre initial de 26 μm . Ce dernier peut être encore diminué avec l'augmentation de l'étirage des fibres issues du filage bicomposant. Ainsi, le diamètre est diminué à 21 μm et les fibres possèdent des résistances à la traction améliorées. Les fibres $\text{PP}_{\text{îles}}\text{PA6}_{\text{mer}}$ présentent une contrainte à la rupture plus faible, ce qui démontre une cohésion moins importante entre les composants. Ainsi, le polymère dont la température de cristallisation est plus élevée est préférentiellement mis en œuvre à l'extérieur de la morphologie pour favoriser la séparation ultérieure des composants.

L'application des fibres développées est la filtration de l'air. L'analyse des propriétés de filtration des voiles nontissés produits validerait l'ensemble des études de cette thèse. Les travaux réalisés peuvent être complétés par la mise en œuvre des voiles nontissés composés de fibres avec un diamètre initial plus faible ($< 21 \mu\text{m}$). Toutefois, la fracturation complète des fibres à 300 îles-en-mer n'est pas assurée. Cette observation nécessite une étude plus approfondie sur l'amélioration des conditions d'hydroliage. En effet, le nombre, le placement et la configuration des injecteurs ont une influence sur la fracturation.

Développement de fibres fines multicomposantes pour la filtration de l'air

Résumé - Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet FILAIRCO et consiste à développer des fibres fines pour la filtration de l'air. L'objectif final est d'augmenter l'efficacité de filtration en diminuant le diamètre des fibres des médias filtrants. Le filage bicomposant permet d'associer des polymères selon des morphologies « segmentée » et « îles-en-mer ». Ces structures favorisent la diminution du diamètre des fibres après la séparation des composants. Un procédé d'hydroliage permet la séparation, mais elle nécessite une morphologie avec une interface stable et faible. Des viscosités équivalentes et une différence de température de cristallisation entre les matériaux sont identifiées comme les paramètres pertinents influant sur les morphologies. Le polypropylène (PP) et le polyamide (PA6) sont mis en œuvre selon les deux morphologies. Ils doivent éviter l'encapsulation du polymère le plus visqueux par le moins visqueux, et présentent la cohésion la plus faible, pour une meilleure séparation. Selon le placement des matériaux, la cohésion est plus ou moins forte. L'association PP_{îles}PA6_{mer} avec une morphologie d'interface faible favorise la fracturation. Les fibres PA6_{îles}PP_{mer} et PP_{îles}PA6_{mer} (diamètre ~ 26 µm) sont transformées en voiles nontissés par des procédés de cardage et spunbond, puis dissociées. L'analyse de la perméabilité à l'air et l'observation microscopique (MEB) ont révélé une fracturation facilitée des fibres PP_{îles}PA6_{mer}. Leur diamètre final passe de 3,6 à 1,1 µm avec le passage de 37 à 300 îles. Enfin, l'influence de l'étirage sur la cohésion des composants et la diminution du diamètre initial des fibres a permis d'optimiser les paramètres de filage.

Development of multicomponent fine fibers for air filtration

Abstract-This study is part of the project FILAIRCO which consists in the development of fine fibers for air filtration. The ultimate goal is to increase filtration efficiency by decreasing diameter of fibers in nonwoven webs. Bicomponent melt spinning allows polymers combination according to “segmented pie” and “islands-in-the-sea” morphologies. Thus, subsequent fiber splitting is promoted by hydroentanglement process. However, components splitting requires a fiber morphology with stable and poor interface. Equivalent viscosities and difference of crystallization temperatures are the relevant parameters influencing morphologies fibers. Polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) were performed within the two morphologies. Polymers are evenly distributed to avoid encapsulation phenomenon of the most viscous polymer by the less viscous one. Polymers don't need cohesion to allow fiber splitting by hydroentanglement process. Depending on polymers localization within “islands-in-the-sea” morphology, polymers cohesion is more or less strong. PP_{islands}PA6_{sea} association with poor interface enables fiber splitting unlike PA6_{islands}PP_{sea} fiber. Both fibers PA6_{islands}PP_{sea} and PP_{islands}PA6_{sea} (diameter ~ 26 µm) are performed using carding and spunbond processes and fiber splitting is allowed with hydroentanglement process. Air permeability and SEM analysis show fiber splitting is promoted for PP_{islands}PA6_{sea} couple. Decrease of fiber diameter from 3.6 to 1.1 µm is allowed with increase of islands in the morphology from 37 to 300. Finally, influence of draw ratio on polymers cohesion and decrease of fiber diameter are studied to optimize bicomponent melt spinning process parameters.

Discipline- Mécanique, Energétique et Matériaux

Mots-Clés- Fibres bicomposantes (*bicomponent fibers*), Morphologies (*morphologies*), Viscosité (*viscosity*), DMA, Polypropylène (*PP*), Polyamide 6 (*PA6*), Nontissés (*nonwoven*), Fracturation (*hydroentanglement*)

Intitulé et adresse du laboratoire –

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles

2 Allée Louise et Victor Champier 59056 Roubaix