

N° d'ordre :

Année : 2012

Ecole Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED 182)



THESE pour obtenir le grade de Docteur de L'Université de Strasbourg

Discipline : Matériaux Polymères

Spécialité : Procédés de Mise en Œuvre et Rhéologie

Présentée par :

Jérôme RONDIN

Apports des écoulements élongationnels lors de la mise en œuvre de mélanges PP/EPDM réticulés dynamiquement et chargés à base de graphène

Soutenance proposée le 19 Décembre 2012 à huis-clos

Membres du Jury :

| | | |
|---------------------------|-----------------------|---|
| <i>Rapporteur Externe</i> | M. Philippe CASSAGNAU | Professeur, Université Claude Bernard – Lyon 1 |
| <i>Rapporteur Externe</i> | M. Bruno VERGNES | Maître de Recherche, ENSMP Sophia-Antipolis |
| <i>Examineur Interne</i> | M. Dominique BEGIN | Chargé de Recherche, CNRS |
| <i>Membre Invité</i> | M. Michel BOUQUEY | Maître de Conférences, Université de Strasbourg |
| <i>Directeur de Thèse</i> | M. René MULLER | Professeur, Université de Strasbourg |

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont tout d'abord au professeur René Muller pour m'avoir proposé fin 2009 ce sujet de thèse. Merci René pour m'avoir conseillé et guidé durant cette thèse et surtout pour m'avoir fait confiance tout au long de cette aventure ! Je tiens également à remercier Michel Bouquey pour son co-encadrement scientifique pendant ces trois années et son « coaching » positif dans les moments de doute et d'incertitude propres à l'exercice de la thèse.

Je remercie Guy Schlatter et Luc Avérous pour m'avoir accueilli au sein du LIPHT devenu maintenant l'ICPEES.

Je remercie également la société Hutchinson pour avoir co-subventionné le projet de recherche ANR MACOPHENE : MM. Philippe Sonntag, Grégory Martin et Stéphane Roger pour leur avis scientifique ainsi que les autres partenaires de ce projet : Emmanuel Beyou, Philippe Cassagnau et Aline Guimont de l'IMP de Lyon.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements aux professeurs Philippe Cassagnau et Bruno Vergnes pour avoir bien voulu juger ces travaux et d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon jury de thèse. Leurs commentaires et remarques pertinentes ne donnent que plus de valeur ajoutée à ce manuscrit. Merci également à Dominique Bégin pour son expertise sur les matériaux carbonés.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Super Catherine et Super Chheng pour leur support et leur gentillesse, à la Dream « Mac Gyver » Team : MM. Christophe Sutter, Christophe Mélart et Sébastien Gallet. Merci messieurs pour avoir supporté les délires d'un doctorant pas toujours en face de ses pompes et pour ces bons moments passés ensemble derrière une paillasse ou un RMX® ! Ne changez rien, le labo ne serait plus pareil sans vous !

Les doctorants sont le cœur d'un labo : j'ai eu la chance d'en croiser pas mal qui en avait, du (de la) plus allumé(e) au (à la) plus discret(e). D'abord merci à toi ma P'tite Ines pour avoir été là du premier au dernier jour de cette thèse et donc pour avoir réussi l'exploit de me supporter pendant ces trois années ! Merci pour ta gentillesse et pour nos délires en chanson tard dans le labo. Merci à la miss Véro pour cette belle rencontre et surtout pour ton amitié, ton soutien dans les bonnes comme les mauvaises périodes et pour ces moments partagés dans et hors labo. On se voit très vite en Normandie ou sur Toulouse !

Forcément, ces remerciements auraient moins de sens si j'oubliais la tôlière du labo a.k.a. Maaademoiselle Laurichesse : donc merci à toi Stèph ! Merci pour ta complicité et ton amitié pendant ces deux belles années passées à tes côtés, merci pour ces soirées mémorables dans les bars strasbourgeois (l'Atlantico ne sera plus jamais le même !), et merci surtout pour être tout simplement la personne généreuse et battante que tu es. Ne changes surtout rien et à très vite...

Même nos engueulades vont finir par me manquer ! Merci à Ibrahim et Mumu pour les pauses café au 1^{er} et les débats Fémina ! Merci à Ikram et Dam pour leur gentillesse et leur « zénitude ».

Je n'oublie pas non plus les « anciennes » du labo : Marie, Flo, Veronica, Floriane, Laure... et Cheveux ! Bon courage aux nouveaux/nouvelles : Alice, Camille, François-Xavier, Alexandre et Stéphane. Camille et Stéphane : on vous laisse les clés du bureau, c'est le vôtre désormais !

Je tiens aussi à remercier une belle bande de fous rencontrés pendant cette thèse : Jérèm, pour son amitié pendant et après le labo, la « Happy » Team : Laura, Cécilia, Steffi, Manue, ces diables d'Alex/Alexis, Guillaume... Bref un grand merci à vous les loulous pour m'avoir sorti du labo à certains moments où j'en avais bien besoin ! Aux potes bretons de toujours : Fanch, François et Nico.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma mère et ma grand-mère pour avoir toujours cru en moi, pour les sacrifices réalisés pour mes études et pour m'avoir encouragé et aidé afin que je puisse suivre ma voie : cette thèse est également la vôtre.

Une nouvelle aventure – normande celle là – commence désormais avec Arkema. Je souhaite à tous bon vent et garderai pour longtemps en mémoire ces trois années strasbourgeoises passées à vos côtés... donc comme on dit en Bretagne : Kenavo !

*À ma famille,
À tous les êtres qui me sont chers,
À celles et ceux qui ont toujours cru en moi.*

*« Comme on n'a pas le choix,
Il nous reste le cœur.
Tu peux cracher même rire,
Et tu le dois,
À ton étoile.
[...]
À la joie,
À la beauté des rêves,
À la mélancolie,
À l'espoir qui nous tient,
À ton étoile. »*

Noir Désir – À ton étoile

| | |
|---|-----------|
| LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE ET ORGANISATION DU MANUSCRIT | 3 |
| CHAPITRE 1 : METHODES EXPERIMENTALES, MISE EN ŒUVRE ET MATERIAUX | 5 |
| <i>I. METHODES DE CARACTERISATION</i> | <i>7</i> |
| 1. METHODES CHIMIQUES | 7 |
| 2. CARACTERISATION MECANIQUE | 8 |
| 3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE | 8 |
| 4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE | 10 |
| 5. ANALYSES THERMIQUES | 14 |
| 6. MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE | 15 |
| <i>II. MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX POLYMERES</i> | <i>17</i> |
| 1. Haake Rheomix 600 | 17 |
| 2. LA PRESSE A PLATEAUX | 19 |
| 3. LE RMX® | 19 |
| <i>III. MATERIAUX</i> | <i>36</i> |
| 1. Le polypropylène (PP) | 36 |
| 2. L'EPDM | 36 |
| 3. Le plastifiant | 37 |
| 4. Les antioxydants | 37 |
| 5. Le système de réticulation | 39 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 41 |
| | |
| CHAPITRE 2 : ETUDE PRELIMINAIRE DES MATERIAUX REFERENCE PP ET EPDM TRANSFORMES AU RMX® - IMPACT DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LES AUTO- ECHAUFFEMENTS ET LA VISCOELASTICITE | 43 |
| INTRODUCTION | 45 |
| <i>I. Influence des conditions opératoires sur les auto-échauffements</i> | <i>46</i> |
| 1. Mode opératoire | 46 |
| 2. Influence du débit de matière Q à travers l'élément de mélange | 46 |
| 3. Influence de la géométrie L/D de l'élément de mélange sur les auto-échauffements | 47 |
| 4. Influence des temps de pause | 48 |
| <i>II. Comportement rhéologique d'un PP transformé au RMX®</i> | <i>49</i> |
| 1. Impact des conditions opératoires au RMX® sur la viscosité finale du PP | 49 |
| 2. Impact des antioxydants | 50 |
| <i>III. Etude de la stabilité thermique de l'EPDM plastifié</i> | <i>51</i> |
| 1. Balayage temporel de l'EPDM plastifié | 51 |
| 2. Evaluation de l'énergie d'activation d'auto-réticulation | 52 |
| CONCLUSION | 55 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 56 |

CHAPITRE 3 : EFFICACITE DU MELANGE DISPERSIF DANS LE RMX® 57

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 59 |
| I. <i>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i> | 60 |
| 1. Nombre capillaire et rapport de viscosité..... | 60 |
| 2. Mélange distributif et mélange dispersif | 61 |
| 3. Apport théorique des écoulements élongationnels..... | 61 |
| 4. Application aux mélanges de polymères viscoélastiques | 65 |
| II. <i>PARTIE EXPERIMENTALE</i> | 66 |
| 1. Matériaux | 66 |
| 2. Mise en œuvre des mélanges PP/EPDM | 66 |
| 3. Caractérisation rhéologique | 68 |
| 4. Caractérisation morphologique et analyse d'images | 69 |
| III. <i>RESULTATS ET DISCUSSION</i> | 70 |
| 1. Viscoélasticité des matériaux de référence | 70 |
| 2. Optimisation des conditions opératoires au RMX® | 72 |
| 3. Comparaison entre le RMX® et le Haake Rheomix 600..... | 78 |
| 4. Impact de la concentration de la phase dispersée (EPDM-P) | 82 |
| 5. Comportement rhéologique des mélanges PP/EPDM 80/20 et 60/40..... | 85 |
| CONCLUSIONS | 91 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 92 |

CHAPITRE 4 : IMPACT DES ECOULEMENTS ELONGATIONNELS SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA (CO)-CONTINUITÉ DE MELANGES PP/EPDM 95

| | |
|---|-----|
| INTRODUCTION | 97 |
| I. <i>ETAT DE L'ART</i> | 98 |
| 1. Définition de la co-continuité..... | 98 |
| 2. Méthodes permettant la détection de morphologies co-continues | 99 |
| II. <i>PARTIE EXPERIMENTALE</i> | 110 |
| 1. Mélanges PP/EPDM réalisés au Haake Rheomix 600 | 110 |
| 2. Mélanges PP/EPDM réalisés au RMX® | 110 |
| III. <i>RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION</i> | 112 |
| 1. EXTRACTION PAR SOLVANT ET CONTINUITÉ DE LA PHASE EPDM | 112 |
| 2. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES MELANGES PP/EPDM | 117 |
| 3. ETUDE RHEOLOGIQUE DE LA CONTINUITÉ DE MELANGES PP/EPDM | 123 |
| CONCLUSIONS | 131 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 133 |

CHAPITRE 5 : RETICULATION DYNAMIQUE DE MELANGES PP/EPDM DANS LE RMX®135

| | |
|--|-----|
| INTRODUCTION | 137 |
| <i>I. ETAT DE L'ART</i> | 138 |
| 1. Définition | 138 |
| 2. Chimie de réticulation..... | 139 |
| 3. Mécanisme d'inversion de phase..... | 141 |
| 4. Développement morphologique d'un TPV | 142 |
| <i>II. PARTIE EXPERIMENTALE</i> | 151 |
| 1. Système d'étude et Formulation..... | 151 |
| 2. Procédure au Haake Rheomix 600 | 151 |
| 3. Procédure développée pour le RMX® | 152 |
| <i>III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION</i> | 154 |
| 1. 1 ^{ère} étape : développement de la morphologie co-continue..... | 154 |
| 2. 2 ^{ème} étape : réticulation dynamique dans le RMX® | 157 |
| 3. Comportement rhéologique des TPV..... | 162 |
| 4. Propriétés mécaniques des TPV | 166 |
| CONCLUSIONS | 170 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 172 |

CHAPITRE 6 : DISPERSION DE CHARGES LAMELLAIRES CONDUCTRICES A BASE DE GRAPHENE DANS UNE MATRICE POLYPROPYLENE175

| | |
|---|-----|
| INTRODUCTION | 177 |
| <i>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i> | 179 |
| 1. Structure et propriétés remarquables du graphène | 179 |
| 2. Voie d'obtention du graphène | 181 |
| 3. Obtention de graphène à partir de graphite | 182 |
| 4. Obtention de graphène à partir de graphite oxydé (GO)..... | 184 |
| 5. Dispersion de nanocharges lamellaires au sein d'une matrice polymère | 189 |
| 6. Evaluation de l'état de dispersion des nanocomposites polymère/graphène..... | 192 |
| 7. Propriétés des nanocomposites formés | 198 |
| 8. Bilan | 204 |
| <i>II. PARTIE EXPERIMENTALE</i> | 206 |
| 1. Matériaux | 206 |
| 2. Mise en œuvre des composites à l'état fondu | 207 |
| <i>III. RESULTATS ET DISCUSSION</i> | 209 |
| 1. Caractérisation structurale de la charge | 209 |
| 2. Caractérisation rhéologique de mélanges PP/xGNP et PP/PP-g-MA/xGNP | 213 |
| 3. Microstructure des composites PP(2)/(PP-g-MA)/xGNP..... | 225 |
| 4. Impact du xGNP sur les propriétés mécaniques..... | 226 |
| 5. Influence du xGNP sur les propriétés thermiques des matériaux composites | 228 |

| | |
|--|-----|
| 6. Conductivité électrique des composites formés | 232 |
| 7. Localisation de la charge xGNP dans une matrice co-continue | 236 |
| CONCLUSIONS | 238 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 240 |
| CONCLUSION GENERALE | 244 |
| PERSPECTIVES..... | 246 |
| ANNEXE : MODELISATION DES ECHANGES THERMIQUES DANS LE RMX® | 247 |

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

| | |
|-------------|--|
| A_f | Facteur de forme |
| AFM | Microscopie à force atomique |
| AO | Antioxydant |
| ARES | Rhéomètre dynamique à déformation imposée |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| Ca | Nombre capillaire |
| Ca_{crit} | Nombre capillaire critique |
| CB | Noir de carbone |
| CI | Indice de continuité (%) |
| CrGO | Graphite oxydé chimiquement réduit (<i>Chemically reduced graphite oxide</i>) |
| D | Diamètre du canal (m) |
| d_f | Dimension fractale |
| D_n | Diamètre moyen en nombre (μm) |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| DSC | Analyse calorimétrique différentielle (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>) |
| D_v | Diamètre moyen en volume (μm) |
| E | Energie de mélange (J/g) |
| E | Module d'Young (MPa) |
| E_a | Energie d'activation (J/mol) |
| E_c | Module d'Young du composite (MPa) |
| EG | Graphite Expansé (<i>Expanded Graphite</i>) |
| E_m | Module d'Young de la matrice (MPa) |
| ENB | Ethylidène norbornène |
| EPDM | Terpolymère d'éthylène/propylène/diène |
| G' | Module de conservation ou Module élastique (Pa) |
| G'' | Module de perte ou module visqueux (Pa) |
| G'_p | Module élastique au plateau basse fréquence |
| GIC | Graphite Intercalé (<i>Graphite Intercalated Compound</i>) |
| GNP | Graphite Nano Platelet |
| GO | Graphite Oxydé |
| keV | Kilo-électron Volt |
| L | Longueur du canal de l'élément de mélange (m) |
| m | masse (g) |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| MET | Microscopie électronique à transmission |
| MFI | Indice de fluidité (g/10min) |
| M_n | Masse molaire en nombre (g/mol) |
| M_w | Masse molaire en poids (g/mol) |
| MWCNT | Nanotubes de carbone multi-parois |
| n | Indice d'écoulement <i>ou</i> Nombre de cycles dans le RMX® |
| OsO_4 | Tétraoxyde d'osmium |
| p | Rapport de viscosité |
| PDI | Indice de polydispersité |

| | |
|------------------|---|
| phr | Nombre de parts pour 100 parts de résine (<i>per hundred rubber</i>) |
| PP | Polypropylène |
| PP- <i>g</i> -MA | Polypropylène-greffé-anhydride maléique |
| Q | Débit volumique (m ³ /s) |
| R | Constante des gaz parfaits (J/mol/K) <i>ou</i> Résistance (Ω) |
| Resol | Résine phénolique |
| RMX [®] | Mélangeur élongationnel |
| rpm | Tours par minute |
| RuO ₄ | Tétraoxyde de ruthénium |
| SWCNT | Nanotubes de carbone mono-paroi |
| T | Couple (N.m) <i>ou</i> Température (°C) |
| t | temps de mélange |
| T _{3%} | Température de début de dégradation |
| tan(δ) | tangente de l'angle de perte |
| T _c | Température de cristallisation (°C) |
| T _f | Température de fusion (°C) |
| T _g | Température de transition vitreuse (°C) |
| THF | Tétrahydrofurane |
| TPV | Thermoplastique vulcanisé |
| TrGO | Graphite oxydé thermiquement réduit (<i>Thermally reduced graphite oxide</i>) |
| v | Vitesse de rotation des rotors (rpm) <i>ou</i> Vitesse de déplacement des pistons (mm/s) |
| wt% | Pourcentage massique |
| x | paramètre d'exfoliation |
| ΔH_c | Enthalpie de cristallisation (J/g) |
| ΔH_f | Enthalpie de fusion (J/g) |
| γ | Déformation en cisaillement (%) |
| γ_c | Limite de déformation du domaine linéaire |
| ϵ_r | Allongement maximal à la rupture (%) |
| $\dot{\gamma}$ | Taux de déformation en cisaillement (s ⁻¹) |
| $\dot{\epsilon}$ | Taux de déformation en élongation (s ⁻¹) |
| η^* | Viscosité complexe (Pa.s) |
| η_0 | Viscosité newtonienne (Pa.s) |
| λ | Longueur d'onde (m) |
| ρ | Résistivité ($\Omega.m$) |
| σ | Conductivité (S/m) Tension interfaciale (mN/m) |
| σ_{max} | Contrainte maximale de traction (MPa) |
| τ | Contrainte de cisaillement (Pa) |
| ϕ | Fraction volumique |
| ϕ_{perc} | Fraction volumique de percolation |
| χ_c | Taux de cristallinité (%) |
| ω | Fréquence de déformation (rad/s) |

INTRODUCTION GENERALE ET ORGANISATION DU MANUSCRIT

A l'heure où la performance et l'innovation sont les maîtres mots dans le domaine des matériaux polymères, une attention toute particulière est portée à l'élaboration de matériaux présentant des propriétés de plus en plus spécifiques et a priori incompatibles entre elles. On parle alors de matériaux multifonctionnels.

Par exemple, la thermoplasticité que l'on va retrouver dans la plupart des polymères leur confère une facilité de mise en œuvre particulièrement intéressante en fonction de l'application visée (films, tubes, formes prédéfinies...) A l'opposée, l'obtention d'un comportement élastique va généralement reposer sur l'utilisation d'élastomères, qui, une fois réticulés afin d'obtenir leurs propriétés optimales, sont difficilement recyclables. Aussi, l'idée d'élaborer un matériau présentant une synergie entre ces propriétés thermoplastiques et élastiques a donné lieu aux thermoplastiques vulcanisés (TPV) qui vont être à la fois compétitifs vis-à-vis des élastomères réticulés en terme d'élasticité et de souplesse mais également facilement transformables dans des outils de mise en œuvre des matériaux polymères et recyclables.

Un autre exemple intéressant provient du développement de matériaux polymères conducteurs. Les polymères étant intrinsèquement des isolants électriques, une des voies d'obtention de propriétés conductrices consiste à disperser de nanocharges à base de carbone ou des particules métalliques au sein d'une matrice polymère. Un domaine d'application de ces nouveaux matériaux multifonctionnels est le blindage électromagnétique, particulièrement recherché dans l'industrie automobile et aéronautique.

Le dénominateur commun entre les deux exemples cités est l'opération de mélange, généralement réalisé à l'état fondu de la matière. En effet, l'opération de mélange constitue une étape-clé pour de nombreux procédés de mise en œuvre et l'élaboration de matériaux avancés se heurte généralement à la difficulté de disperser efficacement les différents constituants d'un système multiphasique. On peut citer la dispersion de fluides viscoélastiques ayant des rapports de viscosité importants et la dispersion/exfoliation de nanocharges. Dans tous les cas, les propriétés finales recherchées sont directement liées à la microstructure générée au cours du processus de mélange. La qualité de cette étape de mélange est donc primordiale dans la mesure où elle va gouverner les propriétés macroscopiques finales du matériau.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en avant un nouveau procédé de mélange des polymères à l'état fondu développé au LIPHT et baptisé RMX®. L'atout majeur de ce type de mélangeur réside dans sa capacité à générer des écoulements élongationnels forts, généralement favorables aux mécanismes de dispersion. Ce manuscrit a donc été pensé et organisé afin d'étudier et de mettre en avant l'intérêt que pouvait procurer ce type de dispositif au niveau de problématiques classiquement rencontrées dans le domaine de la mise en œuvre des polymères :

- L'élaboration de *mélanges de polymères immiscibles* : des mélanges thermoplastiques élastomères à base de polypropylène (PP) et d'un terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM) constituant la phase élastomère seront étudiés dans cet objectif.
- La *réaction chimique et sélective d'une des phases au cours de l'étape de mélange* à travers la réticulation dynamique de la phase élastomère.
- La *dispersion/exfoliation d'une nanocharge lamellaire à l'état fondu* : pour cela, une charge lamellaire graphitique et conductrice sera incorporée au sein d'une matrice polypropylène.

Un premier chapitre va décrire les différentes techniques expérimentales et de caractérisation ainsi que les équipements utilisés au cours de cette thèse en mettant l'accent sur la présentation et la description des principales caractéristiques techniques du RMX®.

Le *Chapitre 2* présente une étude préliminaire visant à évaluer l'influence des conditions opératoires au RMX® sur les matériaux référence utilisés au cours de cette thèse, à savoir un thermoplastique (polypropylène) et un élastomère (EPDM). Le but de cette étude consiste à optimiser les conditions opératoires dans ce mélangeur et de définir une plage d'étude au sein de laquelle aucune évolution irréversible (dégradation, réticulation) des matériaux n'est constatée au cours de leur transformation.

Le *Chapitre 3* va présenter une étude consistant à disperser une phase élastomère minoritaire (EPDM) au sein d'une matrice thermoplastique (PP). *L'efficacité du mélange dispersif* dans le RMX® sera évaluée et comparée à celle d'un mélangeur interne classiquement utilisé dans la mise en œuvre des mélanges thermoplastiques élastomères. L'impact des conditions opératoires ainsi que du rapport de viscosité des deux phases en présence sur la taille finale de la phase dispersée fera l'objet d'une attention particulière.

Le développement de la continuité de la phase EPDM sera traité dans le *Chapitre 4* afin de déterminer le domaine de composition où il y a existence d'une *morphologie co-continue*. L'impact des écoulements élongationnels sur l'intervalle de co-continuité et les différentes méthodes permettant de d'évaluer ce dernier seront détaillées à travers ce chapitre.

La réticulation *in-situ* de la phase élastomère au cours de l'étape de mélange sera étudiée par la suite. Une procédure originale développée dans le RMX® ainsi que l'impact du procédé sur les propriétés mécaniques finales sera développée dans le *Chapitre 5*.

Enfin un dernier chapitre traitera plus spécifiquement de la *dispersion d'une nanocharge lamellaire conductrice à base de graphène* afin d'obtenir un matériau conducteur. Là encore, l'impact des écoulements élongationnels notamment sur les seuils de percolation rhéologique et électrique des matériaux formés fera l'objet d'une étude ciblée.

**I. CHAPITRE 1 : METHODES EXPERIMENTALES,
MISE EN ŒUVRE ET MATERIAUX**

I. METHODES DE CARACTERISATION

1. METHODES CHIMIQUES

1.1. Détermination du pourcentage de continuité de la phase EPDM

Les mélanges PP/EPDM, initialement sous forme de joncs extrudés, sont découpés à l'aide d'une lame de rasoir afin d'obtenir des disques de dimension fixe ($\varnothing = 4$ mm, $e = 1$ mm). Une attention toute particulière a été portée concernant l'épaisseur des échantillons [1]. Les disques obtenus sont pesés ($m \approx 0.2 - 0.4$ g) puis immergés dans un large excès de THF ($V = 50$ mL) pendant 4 jours sur une table d'agitation avec renouvellement de solvant au bout de 48 heures. Compte tenu de leur très bonne interaction avec le THF, la phase EPDM non réticulée et le plastifiant sont ainsi sélectivement extraits par le THF par gonflement et diffusion des macromolécules hors du réseau, le PP étant quant à lui totalement inerte vis-à-vis du THF. Les échantillons sont ensuite séchés à 80°C sous vide pendant une nuit. La masse de l'échantillon après extraction et séchage est ensuite relevée. Cette procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

La comparaison entre la masse d'EPDM restante après extraction et séchage et la masse initialement présente donne une indication de la continuité de cette phase, c'est-à-dire de la fraction d'EPDM appartenant à une phase continue. Le pourcentage de continuité de la phase EPDM ou *CI* (*Continuity Index*) est alors donné par la relation suivante :

$$CI_{EPDM} (\%) = \frac{m_{EPDM,ini.} - m_{EPDM,ext.}}{m_{EPDM,ini.}} \times 100 \quad (1)$$

Les mesures reportées sont une moyenne des résultats obtenus sur 3 échantillons. Lorsque les échantillons se disloquent suite à l'extraction, cela signifie que la phase PP est présente sous forme dispersée au sein de la phase EPDM, le pourcentage de continuité de la phase EPDM est alors fixé à 100%.

1.2. Détermination du taux d'insolubles des mélanges PP/EPDM

Le taux d'insoluble, exprimé en pourcentage massique (%), correspond à la fraction insoluble d'un réseau macromoléculaire. Il permet d'évaluer la densité de réticulation du matériau. La détermination du taux d'insoluble s'effectue également par immersion des échantillons dans 50 mL de THF pendant 7 jours minimum avec renouvellement de solvant. Les échantillons sont découpés à l'emporte-pièce ($\varnothing = 8$ mm) sous forme de disques à partir de plaques de 1 mm d'épaisseur afin d'avoir la même surface d'échange avec le solvant. 6 disques sont introduits par pilulier afin d'obtenir une masse entre 0.5 et 0.7 g. La masse de l'échantillon, avant et après extraction et séchage sous vide à 80°C pendant une nuit est mesurée à l'aide d'une balance de précision. La détermination du taux d'insoluble se fait à l'aide de la formule suivante :

$$\%_{\text{insoluble}} = \frac{m_{\text{TPV,extrait}} - m_{\phi\text{PP}}}{m_{\phi\text{EPDM+Resol}}} \quad (2)$$

Avec : $m_{\text{TPV,extrait}}$ la masse de TPV après extraction et séchage sous vide

$m_{\phi\text{PP}}$ la masse de la phase thermoplastique

$m_{\phi\text{EPDM+Resol}}$ la masse correspondant au réseau d'EPDM réticulé

En théorie, pour un réseau d'EPDM parfaitement réticulé, seul le plastifiant peut ainsi être extrait. L'EPDM réticulé va gonfler partiellement sous l'effet du THF mais ne va pas être extrait à cause de la présence de la phase continue de PP, cette dernière étant insoluble dans le THF.

2. CARACTERISATION MECANIQUE

La détermination des propriétés mécaniques en **traction simple** est effectuée à l'aide d'un banc de traction MTS 2/M équipé d'une cellule de 10 kN ainsi que du logiciel d'exploitation Test Works®. Des éprouvettes de type AFNOR H2 ($L_0 = 25$ mm, $l = 4$ mm, $e = 1$ ou 2 mm) sont obtenues :

- soit par *injection-moulage* à l'aide du moule thermorégulé situé en sortie du RMX®, dans le cas des matériaux où la phase thermoplastique est majoritaire ($e = 2$ mm)
- soit découpés à l'emporte-pièce à partir de plaques de 1 mm d'épaisseur (cas des TPV) obtenues par *compression-moulage* à 200°C à l'aide de la presse à plateaux.

Les essais sont réalisés à une vitesse de déplacement fixe de la traverse de 50 mm/min (correspondant à un taux de déformation initial $\dot{\epsilon} = 1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) sur au moins 5 éprouvettes afin d'obtenir une valeur moyenne des principales propriétés mécaniques de nos matériaux à savoir le module d'Young E (en MPa), la contrainte maximale σ_{Max} (en MPa) et l'allongement maximal à la rupture ϵ_r (en %).

3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE

Le comportement rhéologique des matériaux étudiés a été caractérisé à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation imposée (ARES, Rheometric Scientific) représenté en Figure 1. Cet appareil est équipé d'une géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre avec un entrefer fixé à 2 mm. Les échantillons analysés se présentent sous forme de disques ($\phi = 25$ mm, $e = 2$ mm).



Figure 1 : Rhéomètre dynamique ARES

3.1.1. Principe de la mesure

Ce rhéomètre dynamique impose à l'échantillon une déformation en cisaillement de type oscillatoire contrôlée par l'intermédiaire d'un moteur placé dans la partie basse :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (3)$$

où : ω est la fréquence de sollicitation (rad/s)

γ_0 est l'amplitude de déformation (%)

Un capteur de force (partie haute) permet de mesurer le couple transmis par l'échantillon ainsi que le déphasage entre la déformation appliquée et la contrainte résultante correspondant à la réponse du matériau qui s'exprime alors par :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \cos(\omega t + \delta) \quad (4)$$

où : δ représente le déphasage entre la déformation imposée et la contrainte résultante.

Ces informations sont recueillies afin de calculer le module de cisaillement complexe G^* que l'on peut définir en notation complexe par :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 e^{i(\omega t)}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) = G' + iG'' \quad (5)$$

où :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (6)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (7)$$

G' (en Pa) est le *module élastique* (ou module de conservation), il caractérise l'énergie accumulée sous forme élastique. G'' (en Pa) est le *module visqueux* (ou module de perte), il caractérise l'énergie dissipée par frottements dus au caractère partiellement visqueux du matériau viscoélastique. La tangente de l'angle de perte δ est définie par :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (8)$$

La viscosité η est quand à elle définie par la relation :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (9)$$

En notation complexe, on obtient donc :

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau^*}{i\omega\gamma^*} = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{G' + iG''}{i\omega} = \eta' - i\eta'' \quad (10)$$

où :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (11)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (12)$$

η^* , η' et η'' s'expriment en Pa.s.

3.1.2. Balayage en déformation :

La détermination du domaine de viscoélasticité linéaire des échantillons est effectuée par suivi de la valeur des modules élastiques et visqueux (G' et G'') en fonction de la déformation imposée (entre 0.1 et 200%) et à une fréquence fixe $\omega = 6.28$ rad/s. La limite de linéarité γ_c est définie lorsque la valeur des modules diminue de plus de 3%.

3.1.3. Balayage en fréquence :

L'étude du comportement rhéologique des échantillons en fonction de la fréquence de sollicitation a été effectuée sur une gamme de fréquence de 10^2 à 10^{-2} rad/s à une déformation comprise dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

3.1.4. Balayage temporel :

La stabilité thermique des matériaux est évaluée au cours du temps par sollicitation du matériau à fréquence fixe ($\omega = 6.28$ rad/s) et déformation comprise dans le domaine de linéarité.

4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE

La préparation des échantillons et leur observation ont été effectuées à la plateforme de microscopie de l'Institut Fédératif de Recherche en Neurosciences de Strasbourg.

4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

4.1.1. Préparation des échantillons

L'observation de la microstructure a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) Hitachi S800 représenté en Figure 2, notamment en ce qui concerne les mélanges PP/EPDM non réticulés. Cette observation est réalisée après cryofracture de l'échantillon dans l'azote liquide (afin d'éviter une altération des morphologies par déformation plastique) et extraction sélective de la phase EPDM dans du THF pendant 7 jours. Cette étape a pour but d'extraire l'EPDM du faciès de rupture, permettant d'améliorer nettement le contraste entre les deux phases. Les échantillons extraits sont ensuite séchés à 80°C sous vide pendant une nuit puis recouverts d'une fine couche d'or-palladium (10 nm) par pulvérisation cathodique sous vide.



Figure 2 : Microscope électronique à balayage Hitachi S800

4.1.2. Observation

L'observation des échantillons métallisés a été effectuée avec un MEB Hitachi S800 à une tension pouvant varier entre 5 et 10 keV. Il s'agit ici de l'observation des électrons rétrodiffusés depuis la surface. 2 surfaces cryofracturées par échantillon sont observées à différents grossissements afin d'évaluer l'homogénéité de l'échantillon ainsi que l'état de dispersion de la phase minoritaire.

4.1.3. Analyse d'images

Les morphologies obtenues sont analysées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images (AxioVision v4.6.3). En moyenne deux clichés par grossissement (ex. : x 2000 et x 5000) sont traités afin d'être le plus représentatif de la morphologie globale. Au moins 300 diamètres par image (en supposant une forme sphérique de la phase dispersée) sont évalués à partir de l'aire (notée A_i) de chaque élément analysé permettant d'obtenir un diamètre équivalent-sphère (ou diamètre ramené) :

$$d_{n_i} = 2\sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (13)$$

Le diamètre moyen en nombre D_n , le diamètre moyen en volume D_v ainsi que l'indice de polydispersité PDI sont calculés à l'aide des relations suivantes :

$$D_n = \frac{\sum_i n_i d_{n_i}}{\sum_i n_i} \quad (14)$$

$$D_v = \frac{\sum_i n_i d_{n_i}^4}{\sum_i n_i d_{n_i}^3} \quad (15)$$

$$PDI = \frac{D_v}{D_n} \quad (16)$$

4.2. La microscopie électronique à transmission (MET)

L'observation des échantillons réticulés (TPV) a été réalisée en microscopie électronique à transmission (MET). Contrairement aux systèmes non réticulés, la phase EPDM une fois réticulée est difficilement extractible par diffusion-gonflement de THF. L'observation de surfaces cryofracturées, bien que possible, s'avère difficile afin d'observer correctement la séparation de phases (contraste insuffisant entre les deux phases, interface mal définie...)

4.2.1. Préparation

Dans un premier temps des coupes ultra-fines d'une épaisseur de 70 nm sont réalisées au moyen d'un ultra-microtome UC6 équipé d'une enceinte cryostatique EM FC7 à -110°C puis déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film Formvar. Les films sont ensuite teintés à l'aide d'une solution de tétraoxyde d'osmium (OsO_4) ou de tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) pendant 30 min [2]. Cette étape permet de marquer sélectivement la phase EPDM, par réaction des fonctions diènes de l'EPDM avec les oxydes métalliques, permettant ainsi d'obtenir un contraste très marqué entre les deux phases, l'EPDM apparaissant en noir alors que la phase PP reste claire.

4.2.2. Observation

L'observation des films ultra-minces a été effectuée à l'aide d'un microscope Hitachi H7500 à une tension de 120 keV.

4.3. La microscopie à force atomique (AFM)

En complément de l'observation par MET des échantillons réticulés, des observations par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées. Cette technique, plus originale en ce qui concerne l'observation des mélanges de polymères immiscibles est néanmoins appliquée depuis une dizaine d'années [3-6].

Cette technique possède plusieurs avantages vis-à-vis de l'observation MEB ou MET, notamment en ce qui concerne la préparation des échantillons : seule une préparation par cryotomie à une température de -110°C est généralement nécessaire avant observation afin d'obtenir une surface parfaitement plane, sans extraction sélective ou utilisation d'agent contrastant.

Les images de phase ont été réalisées à l'aide un microscope à force atomique Dimension™ 3100 équipé d'un contrôleur Nanoscope IIIa (Veeco Instruments) en mode *tapping* (mode dynamique avec modulation d'amplitude). Un balayage de 15 x 15 μm est utilisé.

4.4. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil SIEMENS D5000 en utilisant la raie Cu-K_α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube céramique muni d'une anode de cuivre et alimentée par un courant de 35 kV et une intensité de 25 mA.

Les balayages suivants ont été effectués :

- pour la matrice : un pas de 0,02 degré et un temps de mesure de 3 secondes/pas ont été choisis. La zone de balayage est comprise entre 10 et 30°.
- pour les mélanges chargés : la plage d'angle balayée dans les mêmes conditions est comprise entre 10 et 30°.

Les échantillons utilisés sont des éprouvettes de rhéologie de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées sur deux surfaces d'échantillons, afin d'obtenir les valeurs moyennes de la distance entre les feuillettes. Cette distance est calculée à partir de la *loi de Bragg* :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (17)$$

où : **d** représente la distance inter-réticulaire des plans {h k l},

θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés

n est un nombre entier positif, appelé ordre de la diffraction (n=1)

Une autre information qui peut être obtenue par la diffraction des rayons X est la dimension des cristallites dans la direction normale aux plans (h k l). Elle peut être déterminée, à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (h k l), par la *relation de Scherrer* :

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (18)$$

où : **L** est la taille moyenne des cristaux dans la direction normale aux plans {h k l}

K est une constante fonction de la forme des cristallites

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés

β correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, mesurée sur l'échelle 2θ en degré et multipliée ensuite par π/180.

Théoriquement, la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction dans le plan {0 0 1} permet d'accéder au nombre moyen de feuillettes *N* par cristallites par la relation :

$$N = \frac{L_{001}}{d_{001}} \quad (19)$$

Cependant, l'application directe de la formule de Scherrer n'est pas simple, car d'autres causes d'élargissement du pic de diffraction se superposent à l'effet de taille des cristaux (aberrations instrumentales, repliement des feuillettes...)

5. ANALYSES THERMIQUES

5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des échantillons a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous hélium et sous air au moyen d'un appareil Q5000 (TA Instruments). L'analyse permet d'évaluer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température et/ou du temps. De façon générale l'échantillon est soumis à une rampe de température (10°C/min dans notre cas) de la température ambiante jusqu'à 700°C. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur :

- la formulation d'un matériau
- la température de début de dégradation
- la cinétique de dégradation (basée sur l'étude de la dérivée de la masse par rapport à la température
- la présence de résidus organiques/inorganiques

5.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) est une technique consistant à mesurer un flux de chaleur d'un échantillon en fonction du temps et/ou d'une température si la variation de cette dernière est programmée en fonction du temps (rampe en température). Cette technique permet d'observer dans la plage de température étudiée toute transition accompagnée d'un dégagement (transformation exothermique) ou d'une absorption (transformation endothermique) de chaleur liée à une modification physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse) ou chimique (polymérisation, réticulation, dégradation) du matériau.

L'appareil de DSC utilisé est le Q200 (TA Instruments). Le protocole général d'analyse utilisé est détaillé ci-dessous :

- 1) *un premier cycle de chauffe* est réalisé à 20°C/minute de la température ambiante à T=200°C. Le matériau reste ensuite chauffé à 200°C pendant 3 minutes. Ce premier cycle a pour but de supprimer l'histoire thermique de l'échantillon (liée au procédé de mise en œuvre par exemple)
- 2) *un deuxième cycle de refroidissement* entre 200 et -80°C est ensuite réalisé avec une rampe en température de 10°C/min. Ce cycle de refroidissement permet notamment pour les polymères semi-cristallins la réorganisation structurale du matériau qui passe d'un état fondu (amorphe) à un état solide organisé. Cette réorganisation s'accompagne généralement d'un dégagement de chaleur, on parle alors de transformation exothermique. Ce cycle permet d'obtenir des informations sur la cristallisation du polymère (température de cristallisation T_c , enthalpie de cristallisation ΔH_c)

- 3) un dernier cycle de chauffe entre -80°C et 200°C permet en général d'observer le passage d'un état vitreux sans aucune mobilité macromoléculaire à un état dit viscoélastique où la mobilité macromoléculaire augmente progressivement autour d'une température dite de transition vitreuse T_g . Cette dernière n'est pas toujours mesurable en DSC.

Vers les plus hautes températures, une température de fusion des zones cristallines T_f correspondant au passage d'un état viscoélastique à un état liquide est mesurable ainsi qu'une enthalpie de fusion ΔH_f .

6. MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

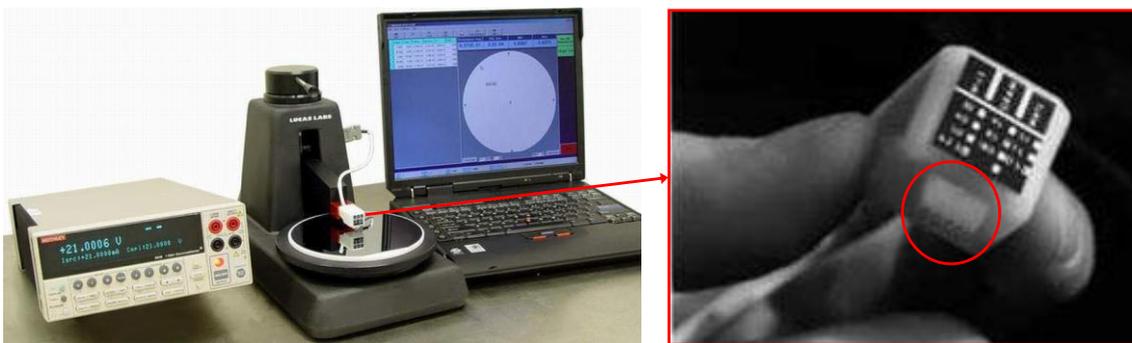


Figure 3 : Dispositif de mesure de conductivité électrique (Alimentation Keithley 2400 et conductimètre équipé d'une tête quatre pointes en ligne).

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur des films minces de polymère de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur préalablement compressés à chaud pendant trois minutes à l'aide de la presse à plateaux.

Les mesures se font à l'aide d'un dispositif représenté en Figure 3 et comprenant un conductimètre (LucasLabs 302 Resistivity Stand), une tête 4 pointes en ligne (SP4) et un générateur de courant électrique (Keithley 2400). Ces mesures ont été réalisées dans la salle blanche du Hall de Technologies de l'ECPM à Strasbourg.

Les mesures sont effectuées manuellement à différents endroits du film (environ 7 à 10 mesures sont réalisées pour chaque face). La tête est positionnée au contact du film et une pression est appliquée à l'aide d'un bras de levier afin de permettre aux pointes de s'enfoncer dans le matériau. Pour chaque point de mesure, le générateur Keithley choisit automatiquement le calibre (choix de la tension appliquée et de la source de courant) correspondant le mieux à la résistance du matériau. En fonction de ces paramètres, l'appareil donne une valeur de la résistance R (exprimée en Ω) :

$$R = \frac{U}{I} \quad (20)$$

Un facteur correctif k lié à la géométrie des pointes est ensuite appliqué :

$$R_{\square} = k \cdot \frac{U}{I} \quad (21)$$

où : R_{\square} correspond à la résistance carrée (correction de la résistance mesurée par un facteur de forme) et s'exprime également en Ω .

$$k = 4.5324$$

La résistivité du film ρ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) s'exprime ainsi :

$$\rho = k \cdot \frac{U}{I} \cdot e \quad (22)$$

où : e est l'épaisseur du film mesuré en cm.

La conductivité σ du film (en S/cm) est donnée par :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (23)$$

II. MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX POLYMERES

1. Haake Rheomix 600

Une partie des mélanges de polymères (PP/EPDM non réticulés et réticulés, PP/xGNP) ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne (Haake Rheomix 600, Thermo Electron) non étanche constitué d'une chambre interne et de deux rotors non interpénétrés contrarotatifs (Figure 4). Les caractéristiques de ce mélangeur sont résumées dans le Tableau 1.

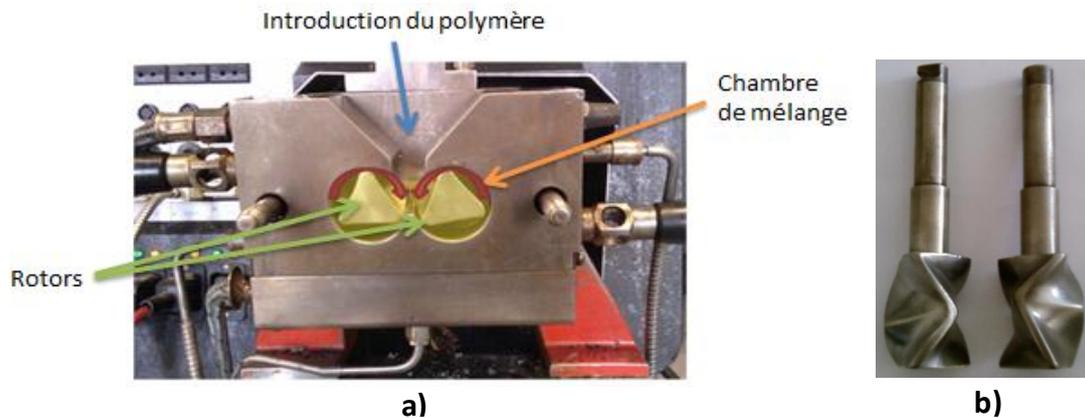


Figure 4 : Description du mélangeur interne Haake Rheomix 600 : a) Chambre de mélange et b) Roller rotors

Tous les mélanges ont été réalisés avec un coefficient de remplissage de 70 % afin d'éviter les zones de matière stagnantes et d'assurer une bonne circulation de la matière à travers toute la chambre de mélange. Une acquisition en temps réel permet de suivre l'évolution des différents paramètres du procédé (couple, température, vitesse des rotors) en fonction du temps de mélange.

| | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Volume total de la chambre : | 120 cm³ |
| Volume effectif : | 69 cm ³ |
| Facteur de remplissage : | 0.7 |
| Vitesse de rotation : | 50 - 100 rpm |
| Vitesse relative des rotors : | 3/2 (gauche/droite) |

Tableau 1 : Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600.

1.1. Procédure

De façon générale, les formulations ont été préparées à une température de consigne de 200°C et un temps de mélange effectif (une fois tous les composants introduits) fixé à 6 min. Un exemple d'acquisition couple-temps est donné en Figure 5. Concernant les formulations PP/EPDM, un exemple de procédure est donné :

- Dans un premier temps, l'EPDM plastifié est introduit à une vitesse des rotors $v = 50$ rpm. Une fois l'élastomère introduit la vitesse est montée à 100 rpm afin d'homogénéiser thermiquement le matériau.
- Le polypropylène est ensuite introduit à $v = 50$ rpm, puis le stabilisant. Un pic caractéristique correspondant à l'introduction puis la fusion des granulés de PP, est observé.
- Le mélange est laissé pendant 6 minutes jusqu'à stabilisation du couple. Les valeurs de couple (correspondant à une viscosité apparente) et de température à la fin du mélange sont relevées.
- Dans les cas des mélanges réticulés, l'agent réticulant est introduit à l'issue des ces étapes. Le temps de réticulation est fixé à 7 min.

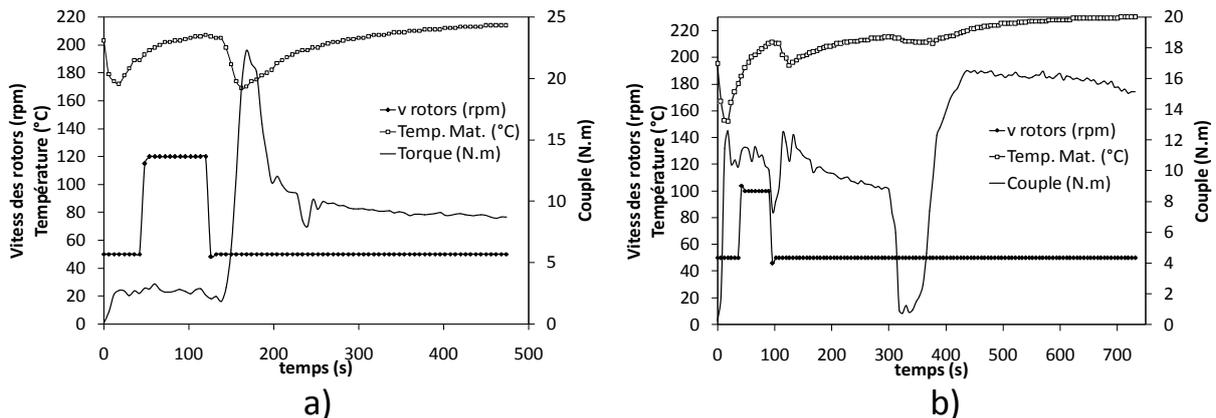


Figure 5 : Evolution du couple, de la température et de la vitesse de rotation lors de l'élaboration d'un mélange : a) PP/EPDM 80/20 non réticulé et b) PP/EPDM 30/70 réticulé au Haake Rheomix 600.

1.2. Evaluation des taux de cisaillement et énergies de mélange

Une modélisation proposée par Bousmina et al. [7] permet de déterminer pour ce mélangeur le taux de cisaillement moyen pour une vitesse de rotation donnée. Ce modèle assimile les rotors à des cylindres et la chambre à une géométrie double Couette représentée en Figure 6. En ce qui concerne le Haake Rheomix 600, les valeurs de rayons interne et externe R_i et R_e sont respectivement de 16,05 et 19,55 cm.

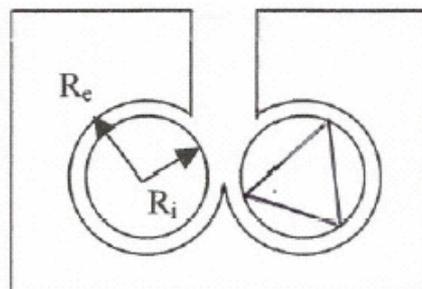


Figure 6 : Représentation simplifiée du mélangeur interne Haake Rheomix 600

L'évaluation du taux de cisaillement moyen au sein du Haake est ainsi donné par :

$$\dot{\gamma}_{1/2} = \frac{2\pi N}{\ln \beta} \left\{ 1 - \frac{3s+2}{3s^2} (\ln \beta)^2 + O[(\ln \beta)^3] \right\} \quad (24)$$

où : **N** est le nombre de tours par minute des pales

$$\beta = R_e/R_i \quad (\beta \sim 1.22)$$

s correspond à l'exposant loi de puissance pour un liquide viscoélastique dont la viscosité peut s'exprimer par $\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{s-1}$ ($s = 0.46$ dans notre cas)

Les taux de cisaillement moyen pour des vitesses de rotors de 50 et 100 rpm sont respectivement de **26** et **50** s^{-1} . Les énergies spécifiques de mélange sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$E_{\text{Haake}} = \sum_i \frac{\Omega_i \cdot T_i \cdot \Delta t_i}{m} \quad (25)$$

où : **Ω_i** est la vitesse de rotation des pales (en rad/s)

T_i est le couple mesuré (en N.m)

Δt_i est l'intervalle de temps entre deux acquisitions (en s)

m est la masse totale de polymère introduite dans la chambre

Ces énergies de mélanges sont exprimées en **J/g** et sont utiles afin de comparer l'efficacité de deux procédés de nature différente (nature des écoulements, temps de séjour, etc.)

2. LA PRESSE A PLATEAUX

Les mélanges élaborés au Haake ont pour la plupart été mis en forme sous forme de plaques de 1 mm d'épaisseur au moyen d'une presse à plateaux. Les plaques sont obtenues par compression à 200°C à l'aide d'une presse hydraulique ($P = 120$ bars) pendant 3 minutes. Afin d'éviter toute déformation plastique de l'échantillon, ce dernier est préchauffé au contact des plaques pendant 2 minutes. Un deuxième cycle de compression d'une durée de 3 minutes est effectué à température ambiante.

3. LE RMX®

Le RMX® est un prototype de mélangeur développé dans notre laboratoire en collaboration avec la société SCAMEX®. La version présentée ci-dessous est une version hydraulique adaptée au mélange de polymères fortement visqueux.

3.1. Origine du concept et principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du RMX[®] est basé sur l'écoulement alternatif de liquides à mélanger à travers un élément de mélange statique. Comme représenté en Figure 7, une unité de mélange est constituée de deux chambres cylindriques séparées par un élément de mélange statique. Deux pistons actionnés par des vérins hydrauliques poussent la matière alternativement d'une chambre à l'autre à travers l'élément de mélange. L'action de mélange peut donc être quantifiée par le nombre d'allers-retours (ou *cycles* de mélange) nécessaires à l'obtention d'une qualité de mélange satisfaisante. Le passage à travers une géométrie convergente-divergente (en entrée et sortie d'élément de mélange) permet ainsi de générer des écoulements élongationnels.

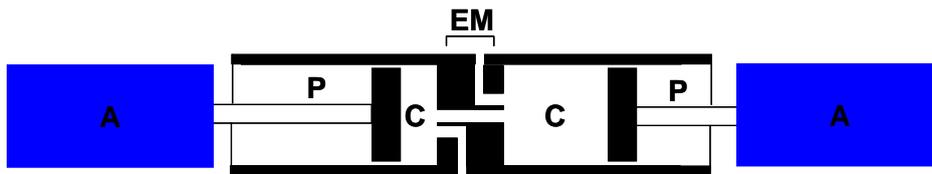


Figure 7 : Concept de mélangeur « oscillatoire » à écoulement élongationnel : A : Actionneurs (vérins hydrauliques), P : Pistons, C : chambres de mélange, EM : élément de mélange

Conceptuellement, le fait de générer des écoulements élongationnels au sein d'un outil de mise en œuvre avec pour objectif d'améliorer l'efficacité de mélange (mélange distributif et dispersif) est récemment apparu dans la littérature [8-11].

On peut citer les travaux de Maric et al. [8] qui ont développé un mini-mixeur baptisé *MiniMAX* (Figure 8) et correspondant à une cuve dans lequel plonge un cylindre en rotation (géométrie Couette). Ils ont remarqué que l'ajout de billes métalliques améliorerait significativement la dispersion. Les billes aident à la recirculation de la matière, créent localement des zones à forts taux de cisaillement et génèrent des écoulements élongationnels.

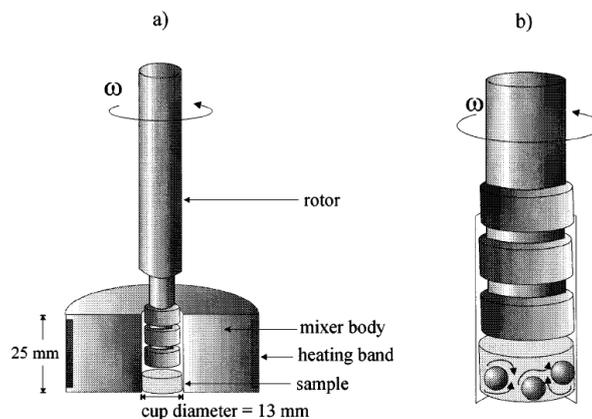


Figure 8 : Concept du mélangeur MiniMAX: a) concept original (MM) et b) version avec 3 billes métalliques (MM-3b)

Bourry et al. [12] puis Luciani et al. [10] ont développé l'EFM (*Extensional Flow Mixer*) qui a été conçu de manière à mettre en série plusieurs zones convergentes-divergentes (Figure 9). L'écoulement n'est alors plus dominé par le cisaillement mais fait intervenir une forte composante élongationnelle [13,14]. Ce mélangeur a été adapté en sortie d'extrudeuse. Malgré de bons états de dispersion obtenus [11,12], ce type de dispositif connaît un certain nombre de limitations notamment au niveau du nombre limité de zones convergentes-divergentes à cause de la perte de charge induite par ces éléments.

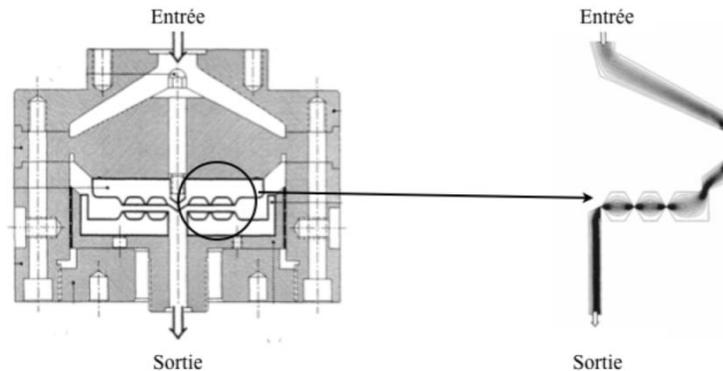


Figure 9 : Schéma de l'Extensional Flow Mixer (EFM) : a) Vue générale et b) Parties convergentes-divergentes. D'après [12].

Les études expérimentales et numériques menées par Meller et al. [15-17] ont également démontré l'intérêt d'utiliser des profils convergent-divergent afin d'améliorer les mécanismes de dispersion dans les mélanges de polymère. Pour cela, ils ont utilisé un rhéomètre capillaire comprenant différents profils d'entrée et trouvé que les mécanismes de rupture dans la zone convergente dépendaient à la fois de la forme de cette convergence ainsi que du débit volumique appliqué.

D'un autre côté, le fait de générer des écoulements entre deux chambres séparées par un élément de mélange statique consistant en un canal de faible diamètre a été décrit pour la première fois dans les années 60 par Hausman sur un outil de mise en œuvre des caoutchoucs [18,19], puis a été repris par Westover pour mesurer la dépendance en pression de la viscosité d'un polyéthylène à l'état fondu [20]. Mackley et al. [21] ont adapté cette géométrie pour concevoir leur « *Multipass Rheometer* » (cf. Figure 10). De chaque côté de la géométrie sont placés des pistons permettant de pousser de façon antagoniste le polymère d'une chambre à l'autre. Le suivi des propriétés rhéologiques en fonction du nombre de passages est permis grâce à l'utilisation de capteurs de pression de part et d'autre de l'élément central.

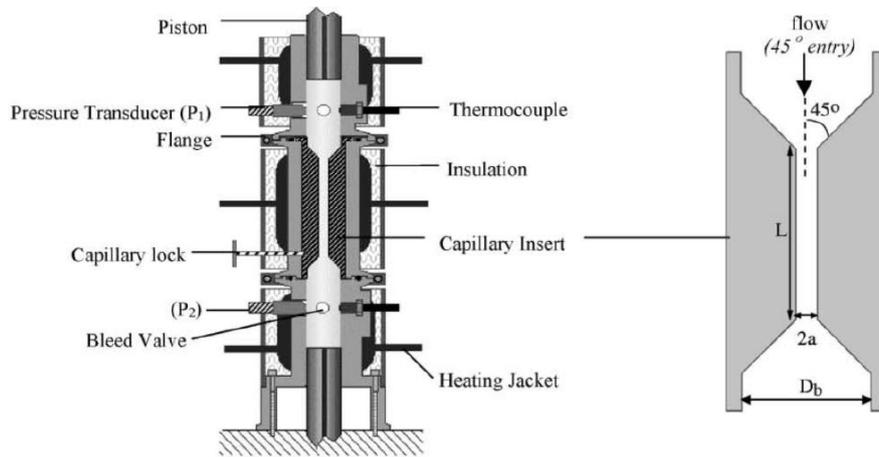
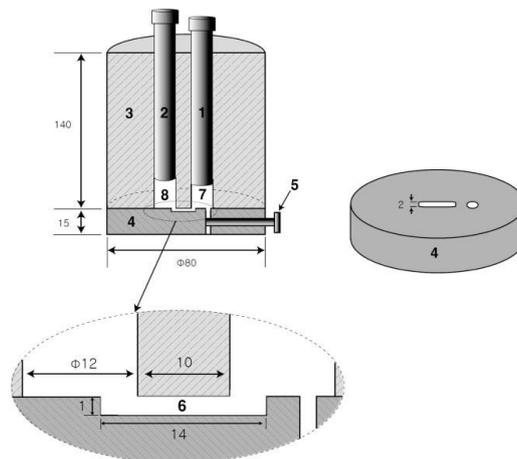


Figure 10 : Principe de fonctionnement du « Multipass rheometer ». D'après [21]

Récemment, Son a adapté ce concept au développement d'un mélangeur interne où un nombre illimité de passage à travers un canal central de faible diamètre est permis [22]. Ce dispositif représenté en Figure 11 a été testé et son efficacité dispersive a été validée sur des systèmes PE/PS. Il est cependant limité par sa capacité maximum de chargement avec un volume maximum de 11 cm³.



- 1 & 2 : pistons
- 3: heated cylindrical metal block
- 4: bottom plate
- 5: exit valve
- 6: shear channel
- 7 & 8: reservoirs

Figure 11 : Schéma du mélangeur élongationnel développé par Son. D'après [22].

3.2. Description technique du RMX®

Le RMX® est un mélangeur que l'on peut décomposer en 3 unités distinctes, reliées entre elles par des canaux de faible diamètre :

- une **unité de remplissage** (1) comprenant un piston de chargement et un bloc de chargement reliés à une vanne d'entrée,

- une **unité de mélange** (2) comprenant l'élément de mélange ainsi que les deux chambres
- une **unité de sortie** (3) reliée à une vanne de sortie.

Une représentation du RMX® en Figure 12 permet d'identifier les différentes unités présentées et les principaux éléments qui composent ce mélangeur. Chaque unité est indépendamment réglée en température par des résistances chauffantes reliées à des thermocouples de type PT100. Les 2 chambres de mélange sont également thermorégulées à l'aide de colliers chauffants. La modularité permise par ces 3 unités distinctes permet d'optimiser le concept même de ce mélangeur et d'adapter/ajouter simplement de nouveaux éléments en fonction de l'étude à mener. Il s'agit ici de présenter les caractéristiques innovantes de ce mélangeur ainsi que les principales améliorations apportées au cours de cette thèse. Une vue d'ensemble du mélangeur est représentée en Figure 13.

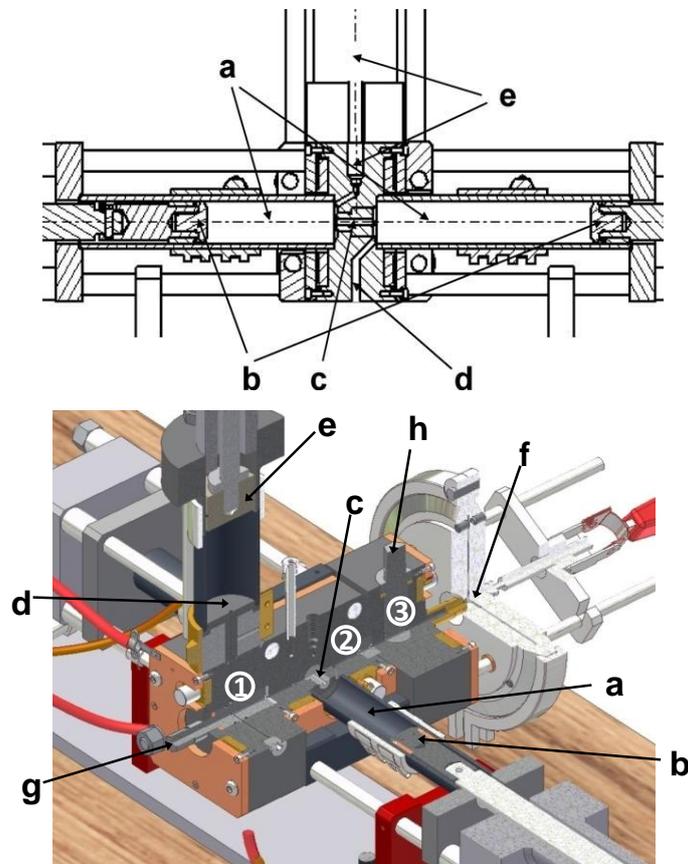


Figure 12 : Représentation schématique et vue en coupe du RMX® : (a) chambre, (b) pistons (avec joint Téflon®), (c) élément de mélange central, (d) bloc de chargement (thermoplastique), (e) zone de sortie de matière, (f) moule thermorégulé, (g-h) vanne d'entrée-sortie matière, 1 – bloc de chargement, 2 – Bloc central, 3 – bloc de sortie.



Figure 13 : le RMX® (à gauche) et le moule thermorégulé (à droite).

3.3. Introduction des polymères

3.3.1. Chargement des matériaux thermoplastiques

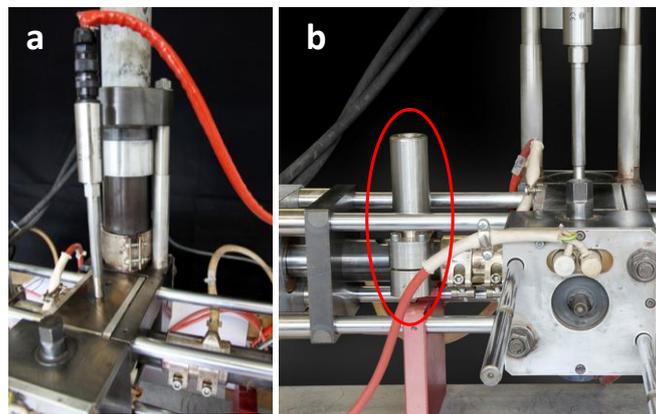


Figure 14 : a) bloc de chargement thermorégulé pour les thermoplastiques et b) voie de chargement latérale pour l'EPDM.

L'introduction de matériaux thermoplastiques s'effectue à travers un bloc de chargement thermorégulé représenté en Figure 14a. La matière initialement introduite sous forme de granulés est plastifiée sous l'action conjointe de la température du bloc de chargement et d'un piston de chargement qui vient pousser la matière dans la chambre de droite à travers un canal de 4 mm de diamètre. L'injection de matière n'est possible qu'après ouverture d'une vanne de chargement permettant de relier l'unité de chargement à l'unité de mélange. La matière fondue pénètre ainsi dans la chambre de droite et le piston droit est repoussé jusqu'à ce que le volume total de matériau soit atteint. Le piston opposé est quant à lui maintenu en position statique afin d'éviter l'écoulement de la matière dans la chambre opposée. Ce mode de remplissage est notamment intéressant pour le remplissage simultané (mélange de polymères) ou séquentiel (mélanges réactifs).

L'écoulement du polymère à l'état fondu est un écoulement de type Poiseuille en loi de puissance dont le débit est donné par :

$$Q = \frac{\pi R_c^4 \Delta P}{8L\eta} \left(\frac{4n}{3n+1} \right) \quad (26)$$

avec : R_c le rayon du canal de chargement

L la longueur du canal

η la viscosité du polymère

ΔP la pression du piston appliquée sur le bloc de chargement.

Cette pression du piston est directement reliée à la pression fournie par le groupe hydraulique ainsi qu'aux dimensions du vérin :

$$\Delta P = P_p = \frac{P_v S_v}{S_p} = P_v \left(\frac{R_v}{R_p} \right)^2 \quad (27)$$

avec : P_v, S_v, R_v la pression, la section et le rayon du vérin

P_p, S_p, R_p la pression, la section et le rayon du piston

On obtient ainsi :

$$Q = \frac{\pi R_c^4 P_v}{8L\eta} \left(\frac{R_v}{R_p} \right)^2 \left(\frac{4n}{3n+1} \right) \quad (28)$$

Le temps de chargement est donné par :

$$t = \frac{m}{\rho Q} \quad (29)$$

Concernant la géométrie du bloc de chargement, le temps de chargement dépend donc principalement du dimensionnement de ce dernier (diamètre du vérin et du piston) et du diamètre du canal de chargement. Par exemple, augmenter le diamètre du canal de chargement de 4 mm à 6 mm permet de diviser le temps de chargement par 5. En ce qui concerne le matériau, le temps de chargement va être proportionnel à la viscosité du matériau à introduire.

3.3.2. Chargement de l'EPDM

L'EPDM étant très viscoélastique, une alternative de chargement a été envisagée : il s'agit d'une voie latérale qui vient directement communiquer avec la chambre de gauche (Figure 14b). L'EPDM est progressivement introduit dans la chambre par déplacement successif du piston (Figure 15). La chambre, qui à ce moment n'est donc plus étanche est dépressurisée à l'aide d'une pompe à vide pendant que le piston de gauche est repoussé au contact de la matière.

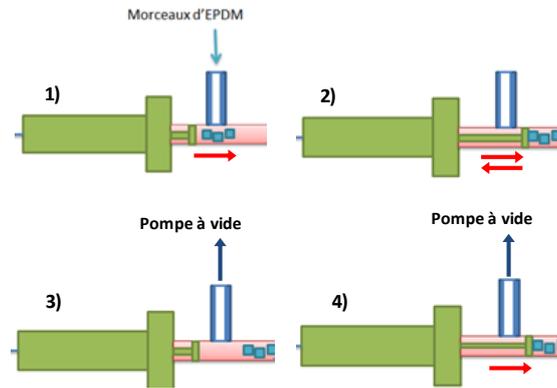


Figure 15 : Séquence de chargement de l'EPDM par la voie de chargement latérale : 1-2) Introduction des morceaux d'EPDM dans la chambre, 3) Dépressurisation, 4) Mise en contact du piston avec la matière.

3.4. L'étape de mélange

Le cycle de mélange est schématisé en Figure 16. Cette dernière représente le déplacement réciproque des pistons pendant l'étape de mélange. Lors de cette étape, les 2 canaux (entrée et sortie matière) sont fermés au moyen de vannes et les 2 chambres sont considérées comme étanches.

Le volume de matière à l'intérieur d'une chambre peut être ajusté entre 10 et 100 cm³. Sur cette version hydraulique du RMX®, les pistons sont asservis en vitesse permettant ainsi d'atteindre des vitesses de déplacement jusqu'à 60 mm/s. La pression maximale est limitée par la puissance du groupe hydraulique qui est de 160 bars.

La pression dans l'une des chambres est mesurée en continu à l'aide d'un capteur de pression (Dynisco, 0-700 bars) au niveau de l'élément de mélange (représenté sur la Figure 14a). Compte tenu du caractère réversible de l'écoulement dans ce mélangeur, un seul capteur de pression est nécessaire afin de déterminer la différence de pression ΔP mesurée en amont et en aval du capteur pour chaque cycle.

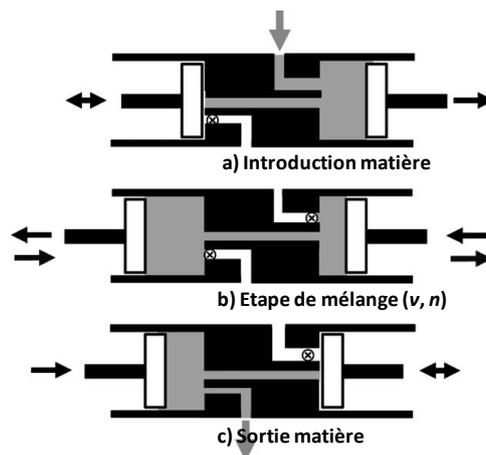


Figure 16 : Séquence de mélange a) remplissage de la chambre reliée à l'unité de remplissage, b) fermeture de la vanne d'entrée et de la vanne de sortie + étape de mélange, c) ouverture de la vanne de sortie et récupération de la matière. D'après [23].

Une séquence de mélange peut donc être définie en fonction des paramètres suivants :

- le rapport L/D de l'élément de mélange : la longueur de tous les éléments de mélange étant identique ($L = 28$ mm), le seul paramètre variable reste le diamètre
- le nombre de mouvements aller-retour des pistons à travers l'élément de mélange central que l'on définira par la suite comme des **cycles de mélange (n)**
- la vitesse de déplacement des pistons notée v (ou débit Q)
- la température de fonctionnement du mélangeur T

La vitesse ainsi que le nombre de cycles peuvent être modifiés à tout moment lors de l'étape de mélange, on parle alors de *mélange séquencé*.

3.5. L'élément de mélange

Il s'agit d'un simple canal cylindrique amovible de diamètre variable que l'on vient visser au niveau du bloc central séparant les 2 chambres (Figure 17). La longueur de ce canal L est fixée à 28mm. Deux diamètres d'élément de mélange ont été utilisés au cours de cette thèse ($\phi = 4$ et 2 mm), soit deux géométries L/D différentes : $L/D = 7$ et 14 respectivement.

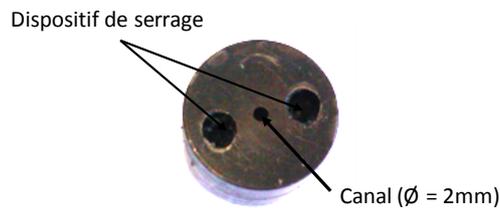


Figure 17 : Élément de mélange ($L/D=14$)

3.6. Sortie matière

A la fin de l'étape de mélange, toute la matière est placée dans la chambre de gauche. Cette dernière est connectée à un canal de sortie, lui-même relié à une vanne de sortie (Figure 16c) placée en position ouverte. Le piston droit est en position fixe et la sortie de matière se fait par déplacement du piston gauche. Comme défini précédemment, une des spécificités de ce mélangeur réside dans sa capacité à pouvoir :

- soit sortir la matière sous forme de *joncs extrudés* qui peuvent être granulés ou directement observés après cryofracture afin de voir l'influence du mélange élongationnel sur les morphologies observées. Ce mode est particulièrement intéressant car il autorise des prélèvements de matière rapides et faciles à mettre en place.
- soit directement *mouler* des éprouvettes pouvant servir à des caractérisations ultérieures (rhéologie, traction...) au moyen d'un dispositif décrit ci-dessous.

La deuxième solution consistant à mouler directement des formes aux dimensions voulues à fait l'objet d'importantes optimisations au cours de cette thèse. En effet, cette étape permet de gagner un temps considérable comparé à des mélanges effectués en mélangeur interne où le matériau doit être refondu et rmoulé à la forme adaptée. Compte tenu de la forte viscosité des matériaux utilisés, une régulation thermique du moule a ainsi été mise en place permettant des injections de matière dans un moule thermorégulé entre 60 et 100°C en fonction du type de matériau utilisé. Cette étape de moulage direct après mélange est décrite en Figure 18.

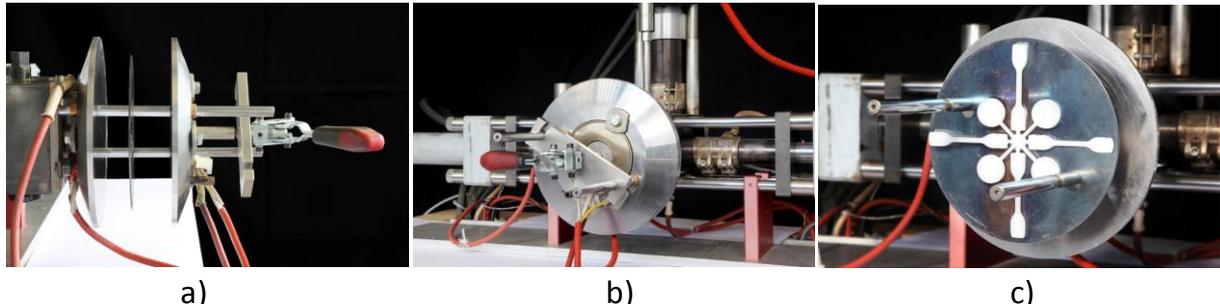


Figure 18 : Description du moule thermorégulé. a) Mise en place des deux faces du moule et de l'insert, b) fermeture du moule et injection de la matière, c) récupération de la forme injectée.

3.7. L'interface

Les conditions opératoires pour les 3 étapes décrites précédemment (injection matière, mélange et sortie matière) peuvent être contrôlées/modifiées à tout moment par le biais d'une interface tactile décrite en Figure 19. Les principaux paramètres (nombre de cycles, température, vitesse de déplacement des pistons) y sont définis et des informations tels que la pression au sein de la chambre ainsi que la position des pistons sont mesurées constamment à une fréquence d'acquisition de 5 Hz. Ces données pression-déplacement enregistrées au cours du mélange sont ensuite stockées dans la mémoire interne de l'appareil puis récupérées à l'aide d'un logiciel d'acquisition (Unitronics DataXPort). Ces données vont être intéressantes pour la suite, notamment pour le calcul des énergies spécifiques de mélange dans le RMX®.

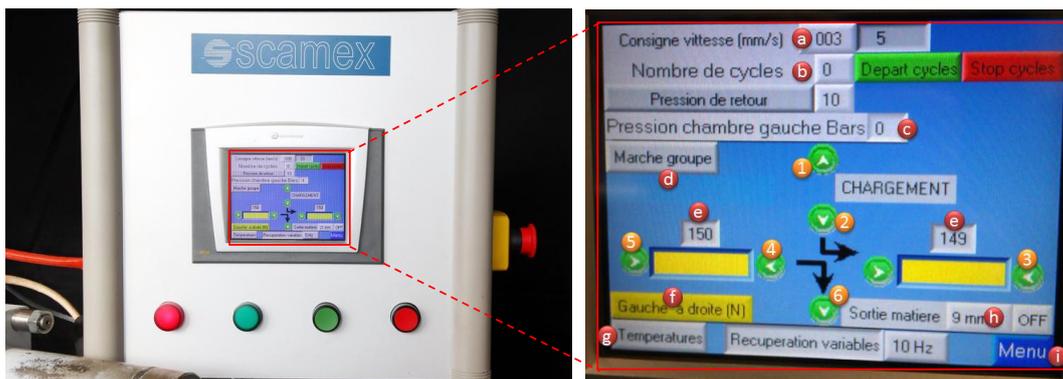


Figure 19 : Panneau de commande du RMX® avec interface tactile permettant le réglage des différentes conditions opératoires :

- a – Consigne de vitesse de déplacement des pistons v (la vitesse réelle est affichée à droite)
- b – Nombre de cycles n
- c – ΔP mesuré par le capteur au cours des cycles
- d – Mise en marche du groupe hydraulique
- e – position x des pistons
- f – Sélection du sens de déplacement des pistons
- g – Accès aux réglages des températures des différents blocs
- h – Réglage de la consigne de déplacement lors de l'injection (dosage volumétrique)
- i – Retour au Menu principal
- 1-6 – Déplacement manuel des pistons

3.8. Calcul des énergies de mélanges

Afin de pouvoir comparer les morphologies obtenues dans le RMX® avec celles obtenues dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600, il est primordial de pouvoir quantifier les énergies spécifiques de mélange dans le RMX®. Cette quantité, exprimée en J/g peut être simplement exprimée par la relation suivante :

$$E_{\text{RMX}} = \frac{\Delta P \cdot Q \cdot t}{m} \quad (30)$$

où : ΔP est la différence entre la pression mesurée en amont (phase aller du piston) et en aval (phase retour) lors d'un cycle.

Q est le débit volumique (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

t est le temps de mélange (en s)

m est la masse totale de matériau (en g)

Le débit volumique Q pouvant être directement relié à la vitesse de déplacement des pistons v , l'énergie s'exprime :

$$E_{\text{RMX}} = \frac{2\Delta P \cdot v \cdot S \cdot t}{m} = \frac{2 \cdot \Delta P \cdot x \cdot S}{m} \quad (31)$$

où : x correspond à la position du piston gauche (en m)

S est la section du piston (en m^2)

Le facteur 2 permet de prendre en compte par réciprocité l'énergie consommée lors de la phase retour du piston (non mesurée par le capteur de pression). L'énergie de mélange peut donc être exprimée en fonction des données pression-déplacement obtenues lors d'un mélange.

Un exemple d'acquisition est fourni en Figure 20. Les courbes obtenues permettent de suivre précisément l'évolution de la pression en fonction du déplacement du piston gauche et de visualiser chaque cycle de mélange. Ainsi l'aire des cycles obtenue peut être assimilée à une énergie consommée afin de pouvoir déplacer la matière à travers l'élément de mélange. Cette dernière peut facilement être calculée par la *méthode des trapèzes*. Une aire élémentaire A_i est ainsi définie par :

$$A_i = \frac{\Delta P_i + \Delta P_{i+1}}{2} \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (32)$$

et :

$$P \cdot \Delta x = \sum A_i \quad (33)$$

Cette méthode itérative peut facilement être automatisée sur Excel. Un programme de calcul en Visual Basic a été réalisé au cours de cette thèse afin de calculer automatiquement les énergies de mélange après récupération des données brutes. La fréquence d'acquisition des données a également été optimisée (installation d'un module de contrôle plus performant) afin d'améliorer la précision au niveau des lectures de pression et par conséquent le calcul des énergies de mélange.

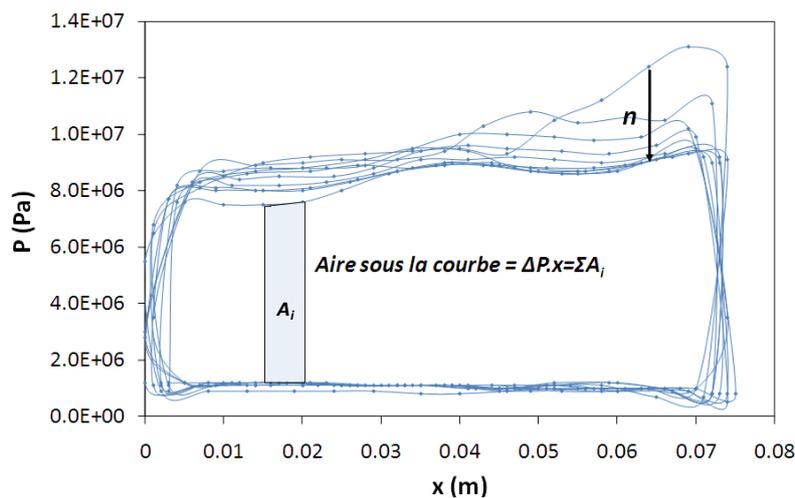


Figure 20 : Exemple d'acquisition des données pression-déplacement obtenues lors d'un mélange PP/EPDM 80/20 au RMX® (L/D=7, Q=21 cm³/s, n=10)

3.9. Evaluation des vitesses de déformation en cisaillement et en élongation

Afin de pouvoir positionner notre mélangeur par rapport à des outils de mise en œuvre classiquement utilisés pour la transformation des matières plastiques, il apparaît important de déterminer dans un premier temps les vitesses de déformation en cisaillement et en élongation rencontrés dans le RMX®.

3.9.1. Vitesses de déformation en cisaillement $\dot{\gamma}$

Le taux de cisaillement maximal dans l'élément de mélange est obtenu à la paroi et s'exprime simplement pour un liquide en loi de puissance :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (34)$$

où : **Q** est le débit volumique (en m³.s⁻¹)

R est le rayon du canal (en m)

n représente l'indice de la loi de puissance

La distribution des taux de cisaillement suivant le diamètre des canaux peut être moyenné par rapport au débit volumique local :

$$\bar{\dot{\gamma}} = \dot{\gamma} \times \frac{2n(1 + 3n)}{(2n + 1).(3n + 2)} \quad (35)$$

La Figure 21 permet de comparer ces vitesses de déformation maximales (à la paroi) et moyennes en cisaillement. Logiquement, d'après l'équation (34) on remarque une augmentation d'un facteur 8 du taux de cisaillement maximal lorsque le diamètre de l'élément de mélange est divisé par 2. Ainsi, les valeurs des taux de cisaillement à la paroi obtenus pour un débit moyen $Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$ sont de **4 500** et **35 000 s^{-1}** pour des rapports L/D de 7 et 14, respectivement.

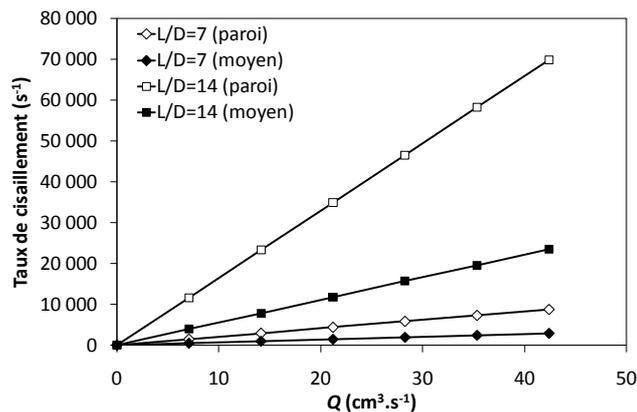


Figure 21 : Evaluation du taux de déformation en cisaillement $\dot{\gamma}$ à la paroi (symboles blancs) et des du taux de cisaillement moyen (symboles noirs) en fonction du débit de volumique Q et du rapport L/D de l'élément de mélange.

3.9.2. Vitesses de déformation en élongation $\dot{\epsilon}$

L'ordre de grandeur du taux de déformation en élongation $\dot{\epsilon}$ a été estimé à partir de la relation de Cogswell [24] exprimant le gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement entre le piston et l'entrée des canaux de transfert :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta v}{\Delta x} = \frac{Q}{L} \left(\frac{1}{S_{\text{piston}}} - \frac{1}{S_{\text{canal}}} \right) \quad (36)$$

où : L est la distance entre le piston et l'élément de mélange
 S_{piston} et S_{canal} sont respectivement les sections du piston et du canal

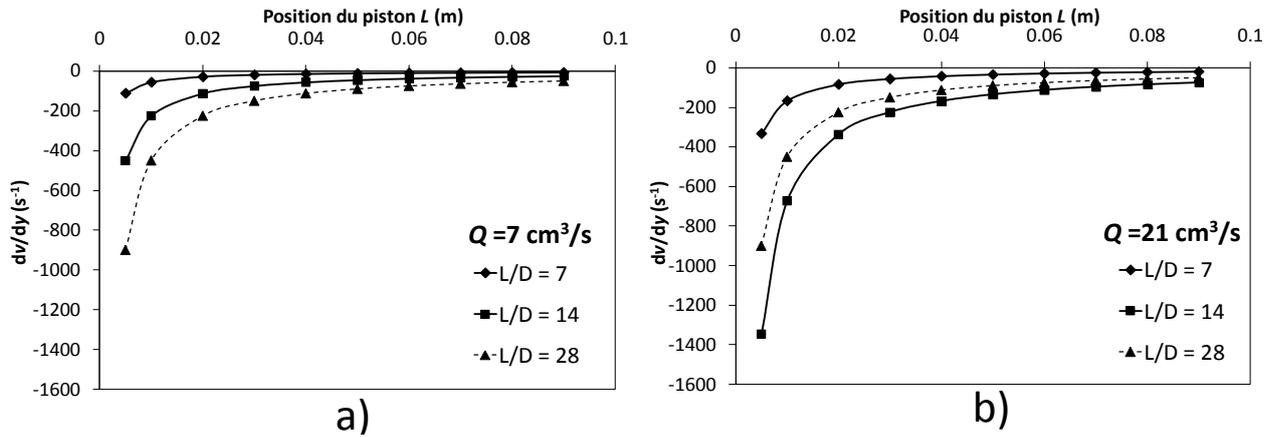


Figure 22 : Vitesses de déformation en élongation $\dot{\epsilon}$ à débit fixe : a) $Q = 7$ et b) $Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$ – Influence du diamètre de l'élément de mélange.

Les $\dot{\epsilon}$ représentés en Figure 22 atteignent leur valeur maximale dans la zone convergente (divergente) c'est-à-dire lorsque la matière entre (sort) de l'élément de mélange. Des valeurs autour de 200 s^{-1} sont obtenus pour un débit $Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$ et un rapport $L/D = 7$. Là encore ces valeurs sont fortement dépendantes du diamètre de l'élément de mélange considéré. Bien que l'évaluation du taux de déformation en élongation $\dot{\epsilon}$ obtenu par la relation de Cogswell soit approximative, l'ordre de grandeur obtenu est néanmoins supérieur à la plupart des vitesses de déformation en élongation rencontrées dans les autres outils de transformation des matériaux polymères. L'élément de mélange $L/D = 28$ présente des taux de déformation inférieurs à ce qui est attendu. En effet, le diamètre trop faible de l'élément de mélange ($\phi = 1\text{mm}$) ne permet pas d'atteindre le débit fixé à $Q = 7 \text{ cm}^3$ et encore moins celui fixé à $Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$.

3.9.3. Modélisation des écoulements dans le RMX®

Une simulation numérique des écoulements au sein du RMX® a été réalisée lors de la thèse de Cyril Loux [25] avec pour objectif de caractériser l'importance relative des écoulements en élongation et en cisaillement générés dans le RMX®. La géométrie des écoulements a été caractérisée à l'aide d'un paramètre scalaire défini par Astarita [26] :

$$\chi = 2 \frac{|\Omega_{\text{rel}}|}{|\Omega_{\text{rel}}| + |\mathbf{D}|} \quad (37)$$

où : $|\Omega_{\text{rel}}| = |\Omega| - |\mathbf{W}|$ est l'amplitude de la vitesse relative du tenseur de déformation

$|\Omega|$ est le tenseur de vortacité

$|\mathbf{W}|$ est le tenseur donnant la vitesse de rotation des vecteurs propres de \mathbf{D}

$|\mathbf{D}|$ est l'amplitude du tenseur de la vitesse de déformation

Ainsi, avec cette définition :

- $\chi = 0$ correspond à un écoulement élongationnel pur (représenté en bleu)
- $\chi = 1$ correspond à un écoulement de type cisaillement simple (représenté en vert)

- $\chi = 2$ correspond à un écoulement de type piston (représenté en rose)

La Figure 23 représente une cartographie de ces écoulements dans le volume du mélangeur équipé d'un élément de mélange cylindrique ($L/D = 5$). Cette simulation permet d'identifier les zones où les écoulements élongationnels sont majoritaires à savoir dans les zones à proximité de l'élément de mélange (zones convergentes-divergentes). A l'opposé, les écoulements à l'intérieur de l'élément de mélange sont purement en cisaillement simple.

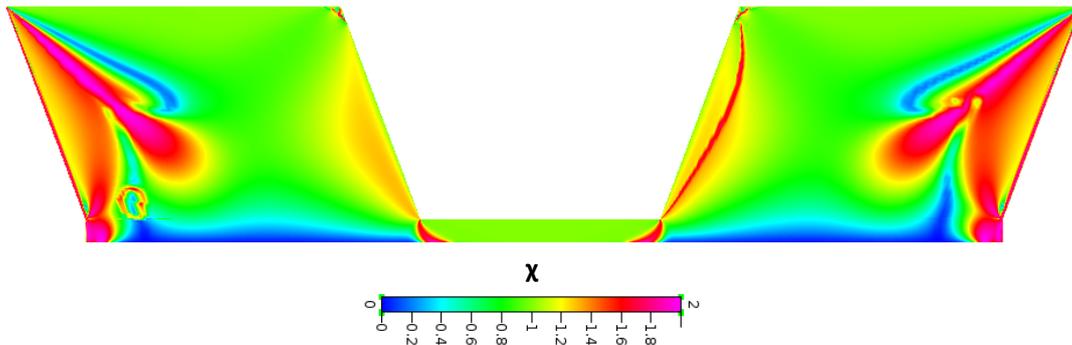


Figure 23 : Cartographie des différents types d'écoulement au sein du RMX® à l'aide du paramètre d'Astarita χ . D'après [25].

Une estimation des taux de déformation en élongation $\dot{\epsilon}$ dans les zones convergentes-divergentes a également été menée. Les valeurs calculées le long de l'axe de symétrie sont représentées en Figure 24. Les valeurs maximales sont obtenues à proximité de l'élément de mélange et sont de l'ordre de **100 à 200** s^{-1} . Il est intéressant de remarquer ici que ces valeurs obtenues par simulation numérique sont relativement proches des résultats que l'on a pu obtenir en première approximation grâce à la relation de Cogswell (Eq. 36) pour un débit $Q = 7$ cm^3 et une géométrie d'élément de mélange $L/D = 7$ (Figure 22a).

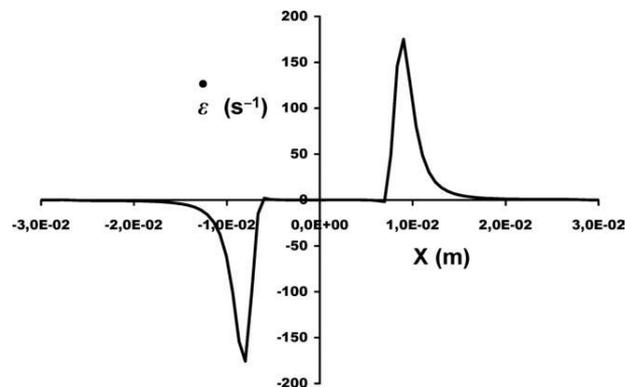


Figure 24 : Vitesse de déformation élongationnelle dv/dy (s^{-1}) obtenues le long de l'axe de symétrie pour un débit $Q=7$ cm^3 en fonction de la position (m).

Il apparaît clairement que ces valeurs d' $\dot{\epsilon}$ sont certes relativement élevées mais sont localisées majoritairement à proximité de l'élément de mélange et restent relativement faibles comparés aux vitesses de déformation en cisaillement rencontrées dans l'élément de mélange.

3.9.4. Evaluation du temps de séjour dans le canal de l'élément de mélange

Une évaluation des temps de séjour moyens de la matière à l'intérieur de l'élément de mélange est estimée comme le rapport de la longueur des canaux sur la vitesse moyenne. Cette dernière s'exprime simplement à partir du débit :

$$\bar{t} = \frac{L \cdot N \cdot S_{\text{canal}}}{Q} \quad (38)$$

où : **L** est la longueur du canal

N est le nombre de $\frac{1}{2}$ cycles effectués par la matière (nombre de passages à travers l'élément de mélange).

La Figure 25 montre l'évolution du temps de séjour moyen pour 10 cycles en fonction du débit pour deux éléments de mélange différents. On constate que ces temps de séjour sont d'autant plus faibles que le débit Q et le rapport L/D augmentent. De plus, pour 10 cycles, le temps de mélange total étant voisin d'une minute, on obtient des temps de séjour à l'intérieur de l'élément de mélange représentant à peine 1% du temps de mélange total. Le temps pendant lequel la matière est soumise à un écoulement de type cisaillement simple (à l'intérieur de l'élément de mélange) est donc plus faible comparé à celui pendant lequel l'écoulement est majoritairement élongationnel (dans les chambres).

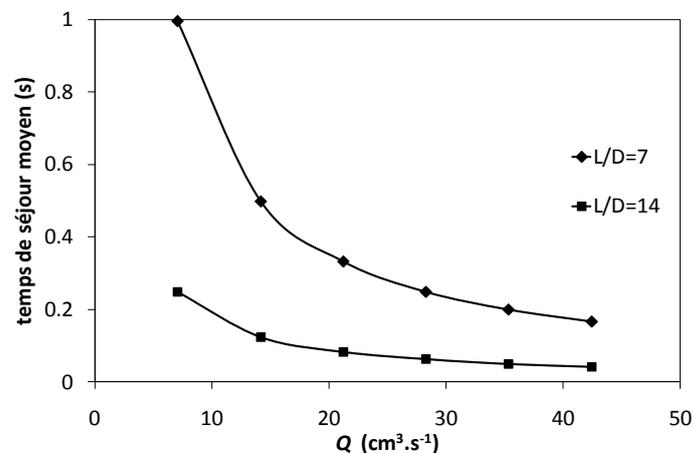


Figure 25 : Temps de séjour moyen de la matière dans le canal de l'élément de mélange pour 10 cycles (en s) en fonction du débit Q (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et de la géométrie L/D de l'élément de mélange.

3.10. Principaux atouts du RMX

Le concept de mélangeur élongationnel présenté ci-dessus permet de :

- travailler avec des volumes de matière allant de 20 à 100 cm³
- prélever simplement des échantillons en cours de mélange et /ou directement mouler à la forme désirée à l'issue de l'étape de mélange sans étape supplémentaire de transfert et de compression comme sur les appareils existants
- générer des vitesses de déformation élongationnelle $\dot{\epsilon}$ importantes par rapport aux mélangeurs traditionnels (mélangeurs internes, extrudeuses) favorables à un bon mélange dispersif
- fonctionner comme un réacteur chimique étanche aux liquides et aux gaz et parfaitement agité particulièrement adapté aux mélanges réactifs

III. MATERIAUX

1. Le polypropylène (PP)

Le polypropylène (PP) utilisé pour l'élaboration des mélanges PP/EPDM est le PPH3060 (Total Petrochemicals). Il s'agit d'un homopolymère commercial de masses molaires moyennes $M_n = 72\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ et $M_w = 384\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, synthétisé par polymérisation du monomère de propylène par catalyse hétérogène de type Ziegler-Natta. Cet homopolymère présente un Melt Flow Index (MFI) de 1.8 g/10 min (230°C, 2.16 kg) et est spécialement adapté aux procédés d'extrusion, de soufflage ou encore de thermoformage. Sa densité ρ est de $0.905\ \text{g.cm}^{-3}$ et sa température de fusion T_f est de 163°C. Le comportement viscoélastique de ce polymère à 200°C est indiqué en Figure 27. Ce polymère est noté **PP(2)** pour la suite du manuscrit en référence à son MFI proche de 2.

Le deuxième polypropylène utilisé lors de cette étude est le Moplen HP500N fourni par Basell. Il s'agit d'un grade plus fluide : MFI = 12 g/10 min (230°C, 2.16 kg) plutôt adapté à l'injection-moulage. Sa densité ρ est de $0.9\ \text{g.cm}^{-3}$. La rhéologie à 200°C de ce polypropylène est également indiquée en Figure 27. Il est noté **PP(12)** pour la suite.

2. L'EPDM

L'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène obtenu par polymérisation par catalyse métallocène. Le diène ici présent est l'éthylidène norbornène (ENB). Il s'agit d'un des élastomères synthétiques les plus répandus à l'heure actuelle. Le grade utilisé lors de cette étude est le Vistalon™ 8600 commercialisé par la société ExxonMobil Chemical. Les masses molaires de l'EPDM ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique : $M_n = 91\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ et $M_w = 268\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$. Le pourcentage relatif des différentes fonctions a été calculé par RMN ^1H lors d'une étude précédente [27] et la distribution des différentes fonctions éthylène, propylène et diène est représentée en Figure 26.

Ce polymère commercial possède une masse volumique ρ de $0.870\ \text{g.cm}^{-3}$ et sa viscosité Mooney ML(1+4) est de 90. Ce grade se distingue notamment par un fort taux de diène propice à une réticulation rapide.

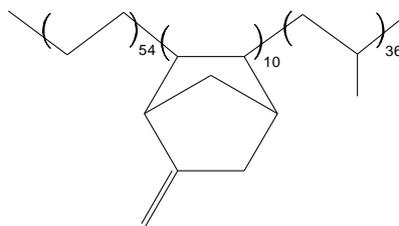


Figure 26 : Formule semi-développée de l'EPDM Vistalon™ 8600

3. Le plastifiant

Afin de faciliter la mise en œuvre de l'EPDM, un plastifiant a été employé afin de réduire la viscosité initiale de l'EPDM. Ce plastifiant est une huile paraffine blanche commercialisée sous le nom Finavestan A360B (Total). Elle a une densité ρ de 0.865 g.cm^{-3} et sa viscosité à 40°C est de $6.06 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$. Le plastifiant est formulé à 30phr (per hundred rubber) afin de mimer les formulations industrielles. Il est également autorisé selon les normes américaines (FDA) et européennes (Directive 2004/19/EC) relatives aux matériaux destinés au contact alimentaire et aux applications cosmétiques et pharmaceutiques. La rhéologie de l'EPDM plastifié à 30phr d'huile Finavestan A360B est indiquée en Figure 27. Ce dernier est noté sous le sigle **EPDM-P**.

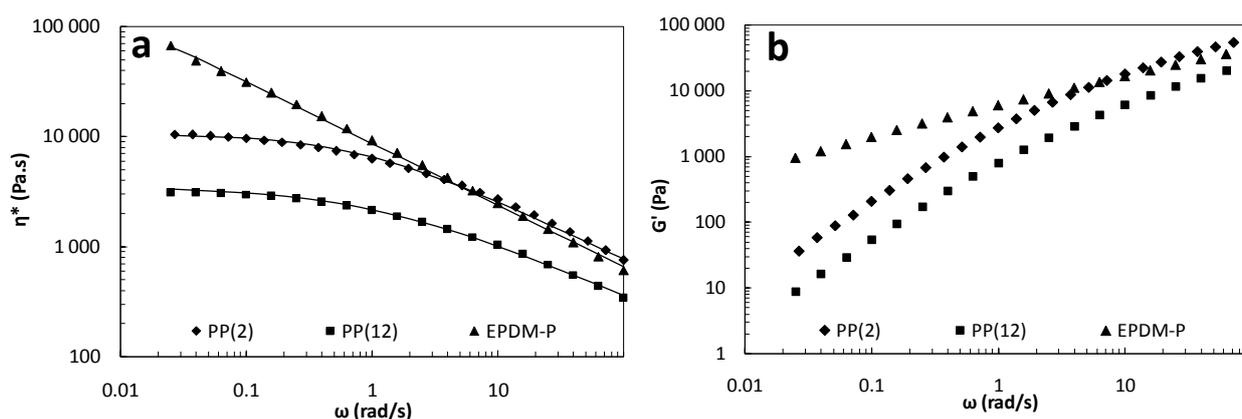


Figure 27 : a) Viscosité complexe η^* et b) Module élastique G' des différents matériaux obtenus par balayage en fréquence à $T=200^\circ\text{C}$ et $\gamma=3\%$.

| Matériau | T_g ($^\circ\text{C}$) | T_f ($^\circ\text{C}$) | ΔH_f (J/g) | T_c ($^\circ\text{C}$) | ΔH_c (J/g) | X_c (%) |
|----------|----------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|-----------|
| PP(2) | - | 163 | 95.1 | 112 | 101.3 | 45.9 |
| PP (12) | - | 162 | 89.9 | 118 | 91 | 43.4 |
| EPDM-P | - 53 | - | - | - | - | - |

Tableau 2 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des polymères étudiés obtenus par DSC

4. Les antioxydants

Deux antioxydants Irganox[®] 1010 et Irgafos[®] 168 (Ciba) ont été utilisés lors de la formulation des mélanges PP/EPDM afin d'éviter toute dégradation oxydative pouvant apparaître lors de l'étape de mélange, qu'elle se produise dans le Haake ou dans le RMX[®]. Ce point fera l'objet d'une étude plus spécifique par la suite.

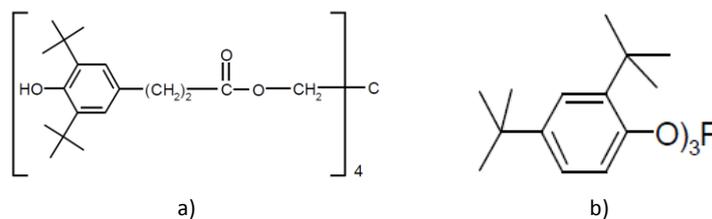


Figure 28 : Structure chimique de : a) l'Irganox® 1010 et b) l'Irgafos 168

Un mélange 50/50 (massique) de ces deux stabilisants (Figure 28) a été utilisé. Ces antioxydants ont une action complémentaire :

- **Irganox® 1010** est un antioxydant phénolique encombré stériquement, il empêche la dégradation par β -scission des chaînes polypropylène, évitant ainsi une perte de viscosité parfaitement illustrée en Figure 29.
- **Irgafos®168** est un trisarylphosphite aux propriétés anti-jaunissement.

Le mélange 50/50 (noté **B225**) est formulé à 0.5 wt% par rapport à la masse totale de PP et d'EPDM. La Figure 29 montre la viscosité complexe du PP(2) mélangé à 200°C pendant 8 min au Haake. La perte de viscosité pour un mélange formulé sans antioxydant est conséquente avec une viscosité newtonienne η_0 divisée par 5 par rapport à la viscosité référence du PP(2).

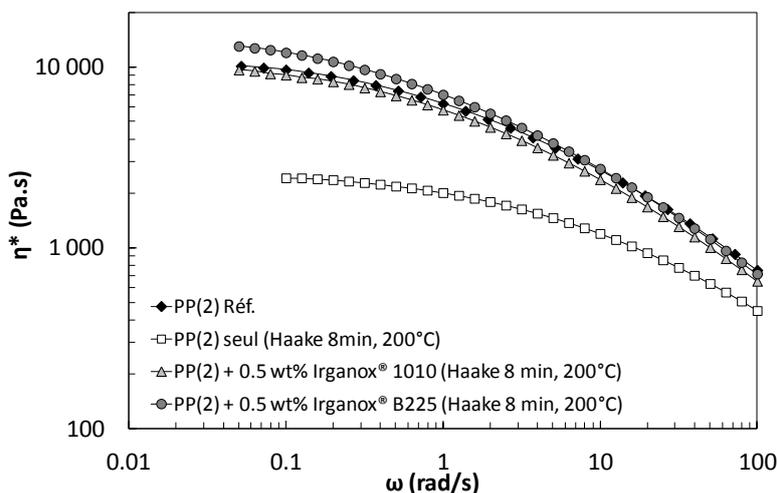


Figure 29 : Viscosité complexe η^* du PP(2) mélangé au Haake – Influence de la présence d'antioxydant sur les propriétés rhéologiques finales

Afin d'étudier le comportement en fonction de la température, une analyse thermogravimétrique du PP a été effectuée. La stabilité thermique du PP avec et sans stabilisant a été analysée sous air et sous atmosphère inerte (Hélium) et est représentée en Figure 30 :

- sous air, une importante amélioration de la stabilité thermique du PP est observée avec l'ajout de stabilisant : le démarrage de la dégradation thermique (mesuré à 97% de masse restante) est de 240°C pour un PP seul contre 295°C pour un PP stabilisé, montrant l'efficacité de ce type de système contre la dégradation oxydative.

- sous hélium, la dégradation n'est plus de nature oxydative, il n'y a donc pas d'amélioration de la stabilité thermique due à la présence d'antioxydants.

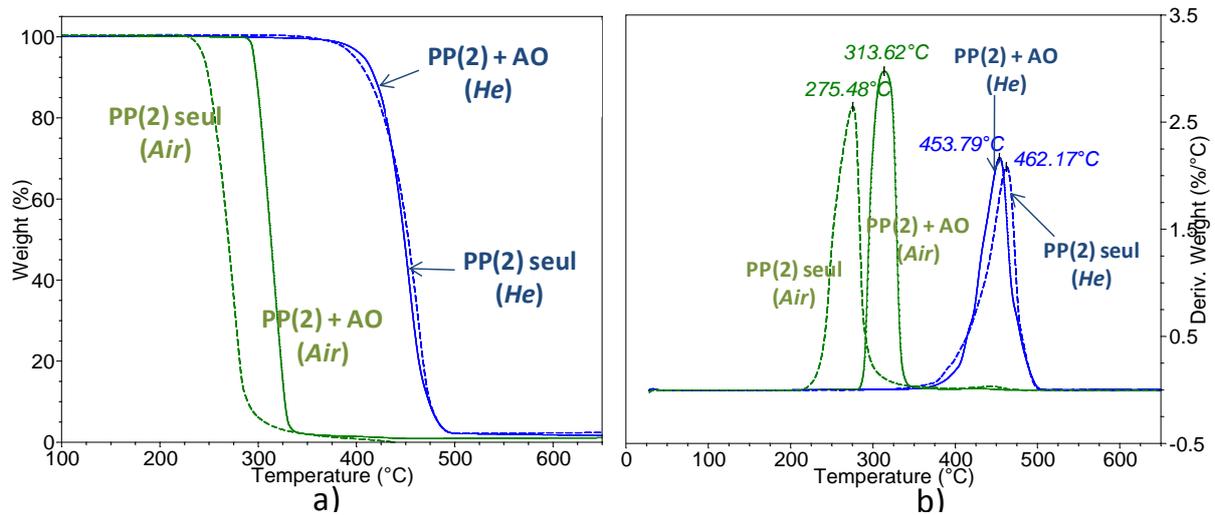


Figure 30 : Analyse thermogravimétrique du PP sous air (dégradation oxydative) et sous hélium (inerte) : a) perte de masse en fonction de la température et b) dérivée par rapport à la température – Influence de l'antioxydant (Irganox® B225 à 0.5wt%, noté AO) sur la stabilité thermique du PP

5. Le système de réticulation

Il s'agit d'une résine phénolique bromo-activée SP-1055 (Schenectady International) très utilisée dans l'élaboration des TPV. Cette résine est obtenue par condensation en milieu basique d'un octylphénol et d'un formaldéhyde avec des ponts diméthyl éther liant les unités phénoliques entre elles. Les résines phénoliques sont généralement divisées en deux catégories selon leur rapport phénol/aldéhyde :

- les **résols**, dont la résine SP-1055 fait partie, sont caractérisés par la présence de groupements méthylol et diméthyl éther réactifs pouvant réagir avec une insaturation,
- les **novolacs**, qui ne présentent pas de groupements méthylol réactifs et qui ne peuvent donc pas être considérés comme des agents réticulants.

Dans le cadre de cette thèse nous utilisons une résine phénolique bromoactivée représentée en Figure 31, particulièrement adaptée à la réticulation de l'EPDM contenant de l'éthylidène norbornène. Cette résine présente l'avantage de ne pas nécessiter de catalyseur de type dichlorure d'étain (SnCl_2) et d'activateur de type oxyde de zinc (ZnO) traditionnellement employé dans les formulations de système de réticulation.

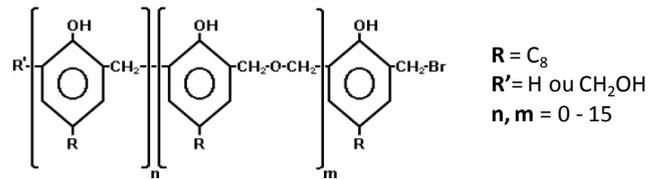


Figure 31 : Formule simplifiée de la résine octylphénol-formaldéhyde bromo-activée SP-1055.

La présence de brome augmente la réactivité avec les hydrogènes labiles présents au niveau des fonctions insaturées, cependant elle augmente également la complexité des mécanismes de réticulation mis en jeu. Van Duin a proposé un mécanisme de réticulation de l'EPDM par résine activée [28]. La réticulation a lieu via un mécanisme supposé carbocationique résumé ci-dessous (Figure 32) donnant lieu à des liaisons intermoléculaires C-C de type méthylène/méthylène et méthylène/chroman particulièrement stables.

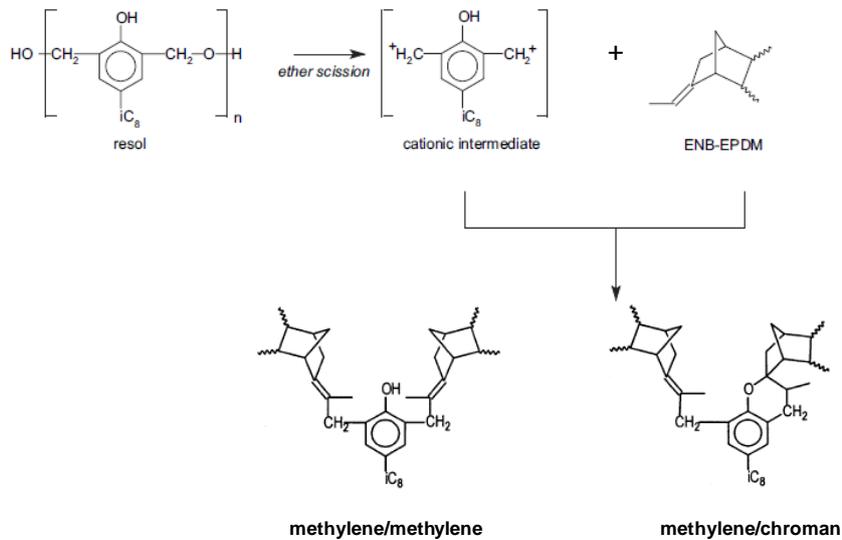


Figure 32 : Mécanisme simplifié de la réticulation de l'EPDM par la résine phénolique SP-1055 bromo-activée. D'après [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.A. Galloway, K.J. Koester, B.J. Paasch, and C.W. Macosko, *Polymer*, **45(2)**, 423 (2004).
2. D. Montezinos, B.G. Wells, and J.L. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23(8)**, 421 (1985).
3. B.S. Tanem, T. Kamfjord, M. Augestad, T.B. Lanvgren, and M. Lundquist, *Polymer*, **44(15)**, 4283 (2003).
4. A.A. Galuska, R.R. Poulter, and K.O. McElrath, *Surf. Interface Anal.*, **25(6)**, 418 (1997).
5. M.D. Ellul, A.H. Tsou, and W. Hu, *Polymer*, **45(10)**, 3351 (2004).
6. S. Shahbikian, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M.D. Ellul, H.P. Nadella, J. Cheng, and P. Shirodkar, *Polym. Eng. Sci.*, **51(11)**, 2314 (2011).
7. M. Bousmina, A. Ait-Kadi, and J.B. Faisant, *J. Rheol.*, **43(2)**, 415 (1999).
8. M. Maric and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **41(1)**, 118 (2001).
9. A.P. Harvey, M.R. Mackley, and P. Stonestreet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40(23)**, 5371 (2001).
10. A. Luciani and L.A. Utracki, *Int. Polym. Proc.*, **11(4)**, 299 (1996).
11. M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A. Utracki, M. Sepehr, J. Li, and Y. Simard, *Polym. Eng. Sci.*, **46(8)**, 1040 (2006).
12. D. Bourry, F. Godbille, R.E. Khayat, A. Luciani, J. Picot, and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **39(6)**, 1072 (1999).
13. L.A. Utracki, A. Luciani, and D. Bourry, U.S. Patent, 6,550,956,B1 (2003).
14. X.Q. Nguyen and L.A. Utracki, U.S. Patent, 5,451,106 (1995).
15. M. Meller, A. Luciani, and J.A.E. Manson, *Int. Polym. Proc.*, **14(3)**, 221 (1999).
16. M. Meller, A. Luciani, and J.A.E. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **42(3)**, 634 (2002).
17. M. Meller, A. Luciani, A. Sarioglu, and J.A.E. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **42(3)**, 611 (2002).
18. J. Hausman, U.S. Patent, 2,813,300 (1957).
19. J. Hausman, U.S. Patent, 2,948,920 (1960).
20. R.F. Westover, *Polym. Eng. Sci.*, **1(1)**, 14 (1961).
21. M.R. Mackley, R.T.J. Marshall, and J. Smeulders, *J. Rheol.*, **39**, 1293 (1995).
22. Y. Son, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112(2)**, 609 (2009).
23. M. Bouquey, C. Loux, R. Muller, and G. Bouchet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119(1)**, 482 (2011).
24. F.N. Cogswell, *Polym. Eng. Sci.*, **12(1)**, 64 (1972).
25. C. Loux, Modélisation du fonctionnement d'un nouveau type de mélangeur : simulation des écoulements, validation sur des systèmes modèles et optimisation du procédé, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2011)
26. G. Astarita, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **6(1)**, 69 (1979).
27. N. Dargère, Nouvelle voie de réticulation et de renforcement d'un TPV de type PP/EPDM, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2012)
28. M. Van Duin, *Kaut. Gummi Kunstst.*, **55(4)**, 150 (2002).

II. Etude préliminaire des matériaux référence PP et EPDM transformés au RMX® : impact des conditions opératoires sur les auto-échauffements et la viscoélasticité

**II. CHAPITRE 2 : ETUDE PRELIMINAIRE DES
MATERIAUX REFERENCE PP ET EPDM
TRANSFORMES AU RMX® - IMPACT DES
CONDITIONS OPERATOIRES SUR LES AUTO-
ECHAUFFEMENTS ET LA VISCOELASTICITE**

II. Etude préliminaire des matériaux référence PP et EPDM transformés au RMX® : impact des conditions opératoires sur les auto-échauffements et la viscoélasticité

INTRODUCTION

Ce premier chapitre expérimental a pour but d'évaluer l'impact des conditions opératoires du mélangeur RMX® lors de la transformation de matériaux polymères.

En effet, en tant que nouvel appareil développé au laboratoire, une première étude de l'influence des paramètres procédés liés à cet équipement sur le comportement rhéologique de nos matériaux de référence (PP et EPDM) ainsi que sur les auto-échauffements pouvant être générés au cours de l'étape de mélange a fait l'objet d'une attention particulière. Les paramètres étudiés sont les suivants :

- le débit de matière Q à travers l'élément de mélange
- la géométrie L/D de l'élément de mélange
- le nombre de cycles (n)
- l'utilisation en mode *continu* ou *séquentiel* (avec temps de pause)

Le rôle de cette étude est double : elle consiste d'une part à adapter les conditions opératoires de ce nouveau procédé de mise en œuvre aux matériaux étudiés. D'autre part, il s'agit de définir une fenêtre convenable d'aptitude à la mise en œuvre au sein de laquelle aucune évolution irréversible des matériaux n'est constatée au cours de leur transformation.

Le polypropylène est ainsi relativement sensible aux phénomènes de dégradation (principalement d'origine oxydative) au cours de laquelle la perte d'un hydrogène tertiaire crée un radical qui, lors de sa recombinaison, aboutit à la rupture des chaînes les plus longues par β -scission ce qui se traduit généralement par une diminution de la masse molaire en poids M_w et de l'indice de polydispersité I_p . Ce mécanisme provoque ainsi une diminution de la viscosité finale du matériau et peut d'ailleurs être fortement accéléré par la présence de peroxydes organiques afin d'obtenir industriellement des grades de PP plus ou moins fluides [1-3].

En ce qui concerne l'EPDM, la présence d'une fonction diène pendante rend le matériau particulièrement sensible aux phénomènes d'auto-réticulation activés thermiquement. Sa stabilité thermique au cours du temps sera donc étudiée.

A l'issue de ces études, une première sélection de bonnes conditions opératoires dans le RMX® sera proposée pour l'élaboration de mélanges PP/EPDM.

I. Influence des conditions opératoires sur les auto-échauffements

1. Mode opératoire

Cette première étude a pour but d'étudier l'impact des conditions opératoires au RMX® sur les auto-échauffements mesurés à l'issue de l'étape de mélange au RMX®. Le matériau référence utilisé pour cette étude est le PPH 3060 (MFI = 1.8) et la température de chauffe dans tout le RMX® est fixée à 200°C.

Le matériau sollicité est directement introduit dans un calorimètre en Téflon ($V \sim 8 \text{ cm}^3$) adapté aux dimensions de la filière. Aussitôt, la température à cœur de la matière est mesurée à l'aide d'une sonde PT100. On détermine ainsi les auto-échauffements (ΔT) en fonction des différentes conditions opératoires (diamètre de l'élément de mélange, vitesse de déplacement des pistons...) Les correspondances existantes entre les différents paramètres de cette étude sont indiquées dans le Tableau 3.

| Géométrie de l'élément de mélange | | Débit | | Temps de mélange ($Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$) | |
|-----------------------------------|-----|----------|------------------------------|---|-----------|
| \varnothing (mm) | L/D | v (mm/s) | Q (cm^3/s) | n | temps (s) |
| 4 | 7 | 30 | 21 | 10 | 50 |
| 2 | 14 | 60 | 42 | 20 | 100 |

Tableau 3 : Correspondances entre les différents paramètres liés aux conditions opératoires dans le RMX®.

2. Influence du débit de matière Q à travers l'élément de mélange

Une première évaluation a consisté à mesurer les auto-échauffements pour élément de mélange de rapport $L/D = 7$ à différents débits. La Figure 33a montre que les auto-échauffements mesurés sont de + 30°C par rapport à la température de consigne ($T = 200^\circ\text{C}$) après 10 cycles pour un débit $Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$. Cette valeur après 10 cycles passe à + 42°C pour un débit deux fois plus important.

En raisonnant en fonction du temps de mélange (Figure 33b), on observe que pour un même temps de mélange, ($t = 50 \text{ s}$) les auto-échauffements sont plus de deux fois supérieurs lorsque l'on multiplie par deux le débit imposé. Néanmoins, le paramètre temps est ici plus difficile à prendre en compte dans la mesure où pour un même temps peut correspondre des nombres de cycles différents suivant le débit imposé.

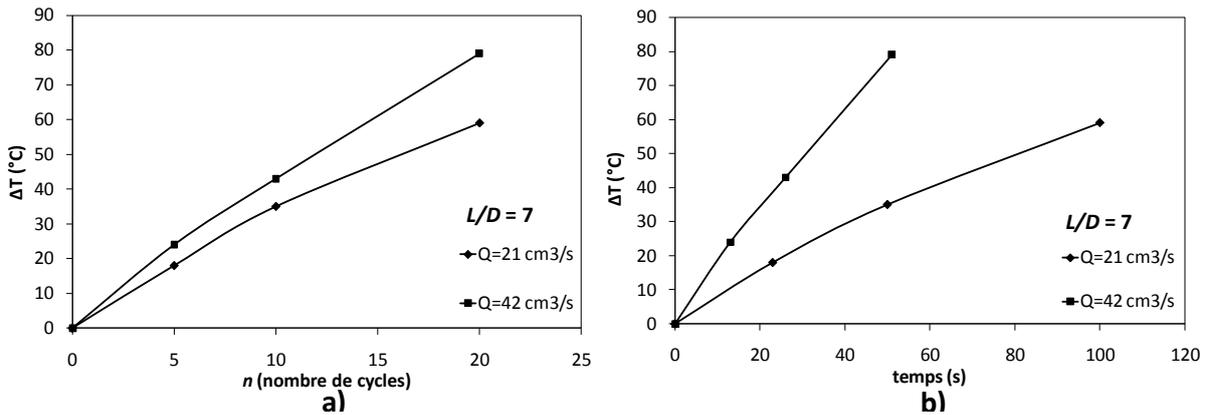


Figure 33 : Mesures d'auto-échauffements obtenues après passage au RMX® ($T=200^\circ\text{C}$, $L/D=7$) d'un polypropylène (PPH3060, MFI=1.8) à différents débits volumiques Q : a) en fonction du nombre de cycles, b) en fonction du temps.

3. Influence de la géométrie L/D de l'élément de mélange sur les auto-échauffements

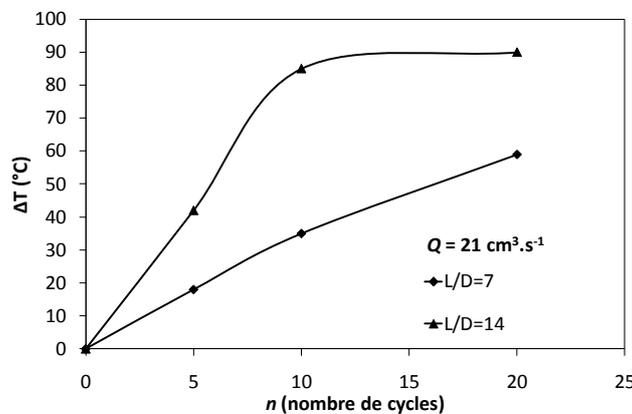


Figure 34 : Mesures d'auto-échauffements obtenues après passage au RMX® ($T=200^\circ\text{C}$, $Q=21\text{ cm}^3/\text{s}$) d'un polypropylène (PPH3060, MFI=1.8) à débit constant pour deux géométries L/D d'élément de mélange en fonction du nombre de cycles n (et donc du temps).

L'impact de la géométrie L/D de l'élément de mélange est représenté en Figure 34. Les auto-échauffements représentés sont obtenues à débit constant $Q = 21\text{ cm}^3/\text{s}$. Le fait de diviser par 2 le diamètre de l'élément de mélange a un impact considérable sur la température de la matière. En effet, les taux de cisaillement à la paroi sont multipliés par 8, ce qui provoque des auto-échauffements considérables : + 80°C après seulement 10 cycles de mélange.

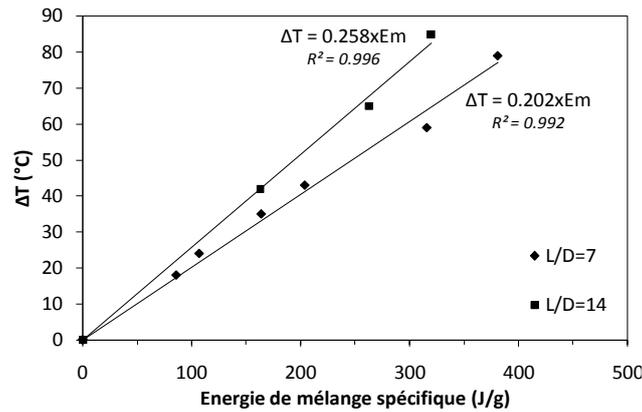


Figure 35 : Mesures d'auto-échauffements obtenues après passage au RMX® (T=200°C) d'un polypropylène (PPH3060, MFI=1.8) pour deux géométries L/D d'élément de mélange en fonction de l'énergie spécifique de mélange.

La Figure 35 représente les auto-échauffements en fonction des énergies spécifiques de mélange pour les deux géométries d'élément de mélange considérées. Une relation linéaire indépendante du débit volumique Q mais dépendante du rapport L/D de l'élément de mélange est obtenue entre l'énergie fournie et les auto-échauffements mesurés. Toute la puissance dissipée se retrouve intégralement dans l'échauffement du polymère, traduisant un régime adiabatique.

4. Influence des temps de pause

Des temps de pause de 3 minutes ont été introduits tous les 5 cycles afin de limiter au mieux cette dissipation visqueuse. Ce temps de 3 minutes correspond également au temps nécessaire afin de réaliser un prélèvement de matière.

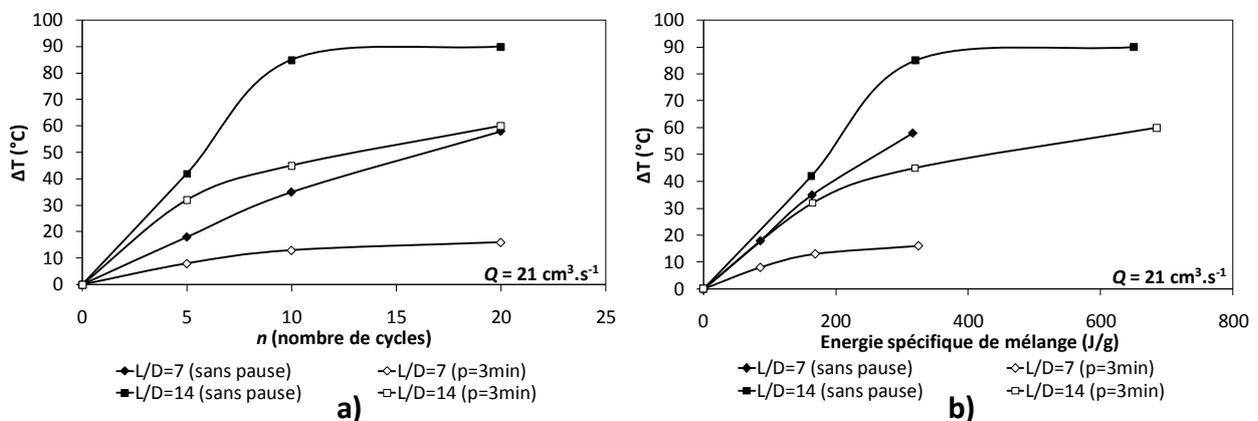


Figure 36 : Mesures d'auto-échauffements obtenus après passage au RMX® (T=200°C, Q=21 cm³.s⁻¹) d'un polypropylène (PPH3060, MFI=1.8) pour deux géométries L/D d'élément de mélange différentes : a) en fonction du nombre de cycles, b) en fonction des énergies spécifiques de mélange.

Comme prévu, l'introduction d'un temps de pause de 3 minutes à l'issue d'une série de 5 cycles diminue considérablement les auto-échauffements (Figure 36). Pour la géométrie $L/D = 7$, la

valeur maximale obtenue au bout de 4 séries de 5 cycles est de + 15°C (contre + 58°C après 20 cycles consécutifs). Cette valeur est tout à fait comparable aux auto-échauffements que l'on peut rencontrer dans un mélangeur interne par exemple. En ce qui concerne la géométrie $L/D = 14$, on observe une diminution des auto-échauffements de près de 40°C après seulement 10 cycles.

Il est important de souligner qu'un régime thermique transitoire apparaît à des nombres de cycles (et des énergies de mélange) plus faibles après introduction du temps de pause. La puissance dissipée est donc répartie entre l'auto-échauffement du polymère (dissipation visqueuse) et les échanges thermiques avec l'extérieur par convection.

II. Comportement rhéologique d'un PP transformé au RMX[®]

Nous avons pu constater que le RMX[®], de par sa conception, pouvait générer des auto-échauffements relativement importants selon les conditions opératoires choisies. Afin de limiter au mieux ces derniers, des mélanges séquencés de 5 cycles suivis d'une pause de 3 minutes ont été réalisés. Cependant, quel est l'impact de ces auto-échauffements sur la dégradation du matériau ? S'il y a dégradation, est-elle de nature oxydative ou bien purement due aux sollicitations mécaniques importantes du matériau à l'état fondu ?

1. Impact des conditions opératoires au RMX[®] sur la viscosité finale du PP

Afin de répondre à ces questions, nous étudions tout d'abord l'influence des conditions opératoires précédemment discutés (L/D , n , temps de pause) sur le comportement rhéologique d'un PP. La viscosité complexe η^* du matériau après sollicitation est mesurée à l'ARES à 200°C (Balayage en fréquence, $\gamma=3\%$) et est représentée en Figure 37.

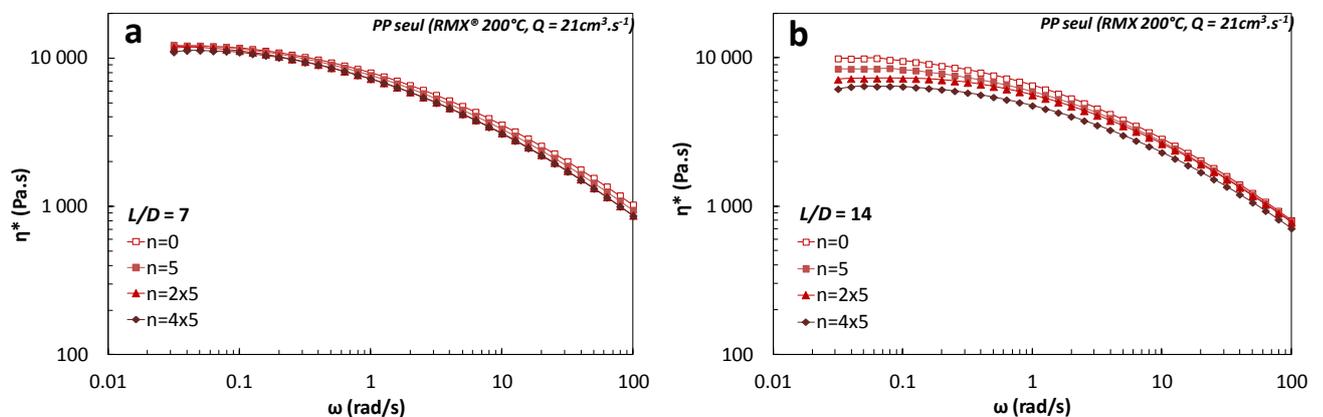


Figure 37 : Impact du nombre de cycles (avec temps de pause) effectués au RMX[®] sur la viscosité complexe finale du polypropylène : a) $L/D=7$ et b) $L/D=14$.

La viscosité n'est pas modifiée avec l'augmentation du nombre de cycles n pour l'élément de mélange de rapport $L/D = 7$, c'est-à-dire le plus grand élément de mélange ($\phi = 4$ mm). En effet les

mesures d'auto-échauffements (Figure 36) ont montré qu'avec un temps de pause de 3 minutes tous les 5 cycles, le ΔT final n'était plus que de 18°C au bout de 20 cycles, ce qui reste tout à fait raisonnable en ce qui concerne la stabilité thermique du PP.

A l'opposé, on observe une diminution progressive de la viscosité avec l'augmentation du nombre de cycles n pour l'élément de mélange de rapport $L/D = 14$. On peut globalement relier la hauteur du plateau newtonien à basse fréquence avec la masse molaire en poids M_w du polypropylène, ce qui indiquerait une chute de viscosité liée à la β -scission des macromolécules de PP. En effet, comme nous avons pu le constater, les auto-échauffements sont bien plus importants (+ 40°C après 2x5 cycles) et peuvent être reliés aux très fortes vitesses de déformation (en cisaillement ainsi qu'en élongation) obtenus avec cette géométrie.

2. Impact des antioxydants

Afin d'évaluer si la dégradation observée précédemment est principalement oxydative, un mélange-maître de PP contenant deux antioxydants à l'action synergétique (cf. Chapitre 1) sont introduits à 0.5% en masse.

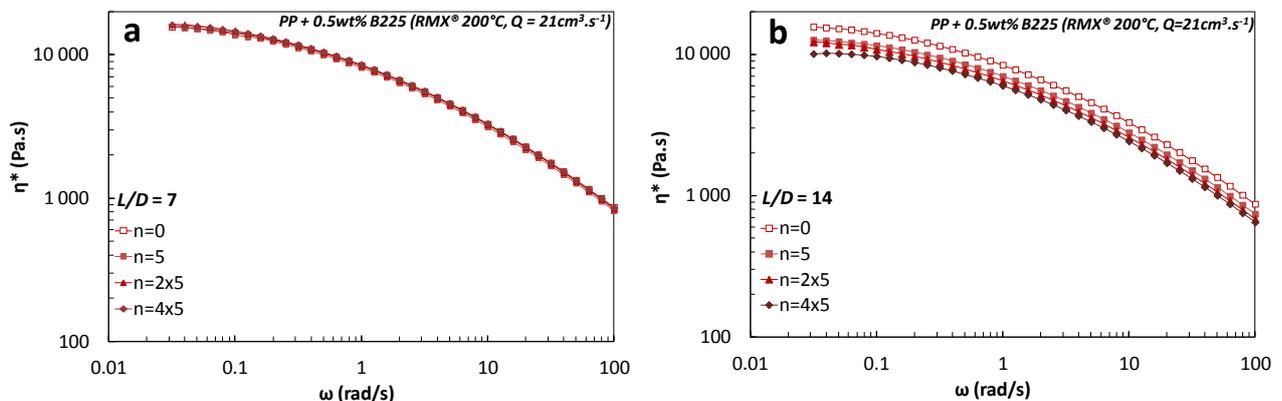


Figure 38 : Impact du nombre de cycles (avec temps de pause) effectués au RMX® sur les propriétés viscoélastiques finales d'un polypropylène stabilisé (Irganox® B225 à 0.5wt%) pour : a) $L/D=7$ et b) $L/D=14$.

On constate tout d'abord une légère augmentation de la viscosité newtonienne après ajout des stabilisants. Comme dans le cas du PP sans antioxydant, la viscosité finale n'est pas modifiée pour la géométrie $L/D = 7$ alors qu'une diminution progressive est encore observée avec l'augmentation du nombre de cycles n .

L'évolution de cette viscosité newtonienne en fonction de l'énergie fournie est représentée en Figure 39. Une perte d'environ 25% de la viscosité newtonienne est ainsi observée indépendamment de la présence d'antioxydant : le mécanisme responsable de la dégradation du PP dans le RMX® semblerait donc d'origine **mécanique** : les très fortes vitesses de déformations rencontrées au niveau des zones convergentes-divergentes et dans le canal de l'élément de mélange

ainsi que la géométrie particulière du RMX® (passage dans des convergents de faible diamètre) provoque des auto-échauffements localisés très importants qui conduisent à une dégradation du matériau sollicité.

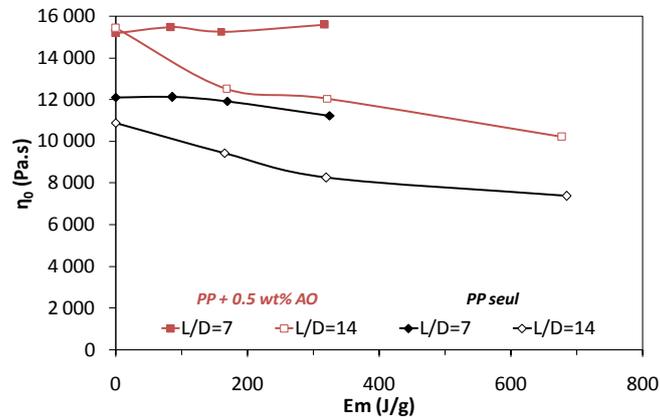


Figure 39 : Evolution de la viscosité newtonienne η_0 d'un PP seul et d'un PP stabilisé en fonction de l'énergie de mélange et de la géométrie de l'élément de mélange.

III. Etude de la stabilité thermique de l'EPDM plastifié

1. Balayage temporel de l'EPDM plastifié

L'évaluation de la stabilité thermique de l'EPDM plastifié a été réalisée au moyen d'un rhéomètre dynamique en balayage temporel sous air à une fréquence $\omega = 6.28 \text{ rad.s}^{-1}$. Le but de cette étude est tout d'abord d'observer le comportement viscoélastique pour différentes isothermes (entre 200 et 260°C).

Comme la plupart des élastomères aptes à la réticulation, l'EPDM contient une fonction diène en bout de chaîne. Il s'agit ici de l'éthylidène norbornène (ENB). Cette réticulation, nécessaire à l'obtention des propriétés élastiques finales est généralement provoquée par l'emploi d'agents de réticulation : le soufre, les peroxydes assistés de co-agents et les résines alkylphénol-formaldéhyde (resols) sont classiquement utilisés dans ce but. Néanmoins, sous l'effet de la température et des taux de cisaillement rencontrés lors de leur mise en œuvre, les élastomères peuvent être sensibles à des phénomènes de dégradation (ruptures de chaînes par β -scission) et d'auto-réticulation provoquées par l'attaque et la recombinaison d'un radical avec l'insaturation présente en bout de chaîne. De façon générale, ces réactions sont à proscrire car elles conduisent à la formation de réseaux macromoléculaires peu denses et donc à des propriétés élastiques finales inférieures.

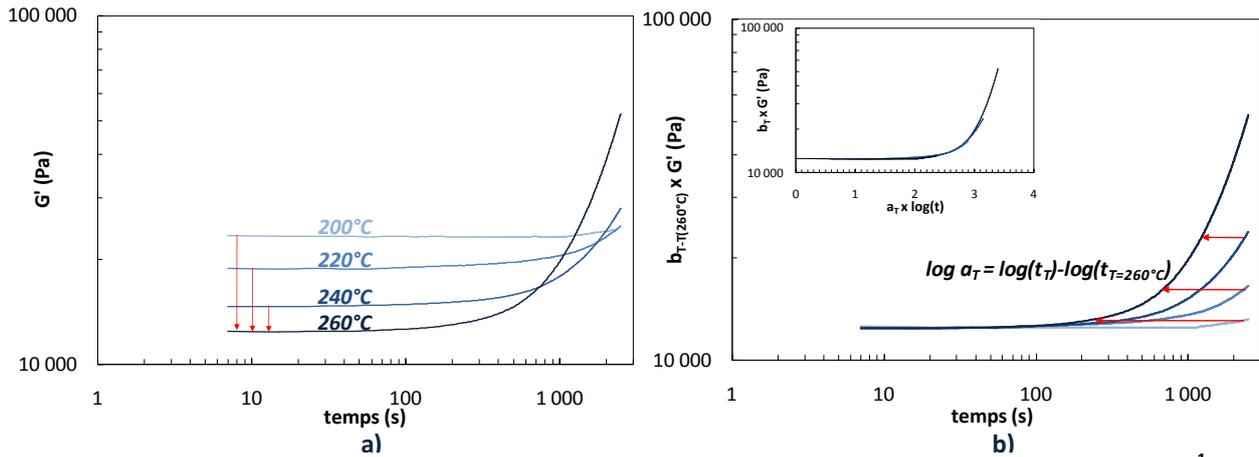


Figure 40 : Balayage temporel de l'EPDM plastifié à différentes températures (ARES, $\gamma=5\%$, $\omega=6.28 \text{ rad.s}^{-1}$) : a) Evolution du module élastique G' en fonction du temps et b) détermination du facteur de glissement a_T .

La Figure 40a représente l'évolution du module élastique G' avec le temps pour différentes isothermes. Ce dernier augmente progressivement avec le temps et le phénomène est d'autant plus marqué que la température est élevée, indiquant une auto-réticulation du matériau d'origine thermique. A 200°C, le module élastique n'évolue quasiment pas sur toute la plage de temps concernée ($t = 40 \text{ min}$) indiquant une très bonne stabilité thermique de l'EPDM à la température de mise en œuvre choisie. Le domaine temporel de stabilité thermique est ainsi évalué pour chaque isotherme et indiqué dans le Tableau 4. La limite supérieure de ce domaine temporel est fixée pour une valeur de module supérieure à 3% par rapport à sa valeur initiale. Le domaine de stabilité thermique de l'EPDM, initialement autour de 40 min à 200°C diminue fortement avec l'augmentation de la température et n'est plus que de 6 minutes à 240°C.

2. Evaluation de l'énergie d'activation d'auto-réticulation

Afin de s'affranchir de la thermodépendance du module $G'(T)$ nous effectuons un déplacement vertical des isothermes selon un facteur b_T afin de normaliser les valeurs de G' obtenues (Figure 40b). Un décalage temporel selon un facteur de glissement a_T est ensuite déterminé et corrélé à une loi d'Arrhénius :

$$a_T(T) = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1)$$

où : E_a est l'énergie d'activation de réticulation thermique (en J.mol^{-1})

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T_0 est la température de référence exprimée en Kelvin (K)

L'énergie d'activation d'auto-réticulation a été calculée pour les différents matériaux à partir de la pente de la courbe $\ln(a_T)$ en fonction de $1/T$. On obtient ainsi la valeur $E_a/R = 10\,022$ K. La valeur correspondante à l'énergie d'activation d'auto-réticulation est égale à **85.3 kJ/mol**.

| T (°C) | Temps limite de stabilité thermique (s) | b_T | a_T |
|--------|---|-------|-------|
| 200 | 2 330 | 0.54 | 11.48 |
| 220 | 575 | 0.66 | 3.31 |
| 240 | 370 | 0.85 | 1.86 |
| 260 | 180 | 1 | 1 |

Tableau 4 : Domaines de stabilité thermique et facteurs de glissement utilisés

L'énergie d'activation peut ainsi nous fournir des informations intéressantes concernant la cinétique d'auto-réticulation de l'EPDM. Pour cela, nous supposons tout d'abord que la vitesse d'auto-réticulation peut être modélisée par une cinétique d'ordre 1. On peut donc écrire :

$$v = k.[ENB] \quad (2)$$

où : **[ENB]** correspond à la concentration de fonctions diène pendants potentiellement réticulables. Cette valeur est de 8.6×10^{-3} mol/g [5].

k représente la constante de vitesse et permet de prendre en compte l'influence de la température sur la vitesse de réaction via une loi d'Arrhénius :

$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

où : **A** est un facteur préexponentiel indépendant de la température.

Compte tenu de la difficulté d'évaluation de ce facteur préexponentiel, il apparaît difficile de déterminer directement les valeurs réelles de cinétiques d'auto-réticulation. Un rapport de vitesses **r** est plutôt introduit afin d'évaluer l'impact de l'augmentation de température sur la vitesse d'auto-réticulation :

$$r(T) = \frac{v(T)}{v(T_0)} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (4)$$

La vitesse de référence est défini à une température $T_0 = 200^\circ\text{C}$, qui correspond à la température de mise en œuvre de l'EPDM dans notre étude.

La Figure 41 montre l'évolution de ce rapport de vitesses d'auto-réticulation déterminé à partir de l'équation (22) en fonction de la température. A 245°C , la vitesse d'auto-réticulation de l'EPDM est ainsi multipliée par 6 par rapport à celle obtenue à $T = 200^\circ\text{C}$. Ainsi lors de l'élaboration des mélanges PP/EPDM au RMX®, les auto-échauffements rencontrés (notamment avec l'élément de

II. Etude préliminaire des matériaux référence PP et EPDM transformés au RMX® : impact des conditions opératoires sur les auto-échauffements et la viscoélasticité

mélange $L/D = 14$) vont avoir un impact sur la fenêtre temporelle d'élaboration de ces mélanges. Le Tableau 5 résume les conditions acceptables d'élaboration de ces mélanges en fonction de la géométrie L/D choisie. Ainsi, 4 séries de 5 cycles peuvent être réalisées avec la géométrie $L/D = 7$ mais seulement 2 séries de 5 cycles sont acceptables en terme de stabilité thermique de l'EPDM pour la géométrie $L/D = 14$.

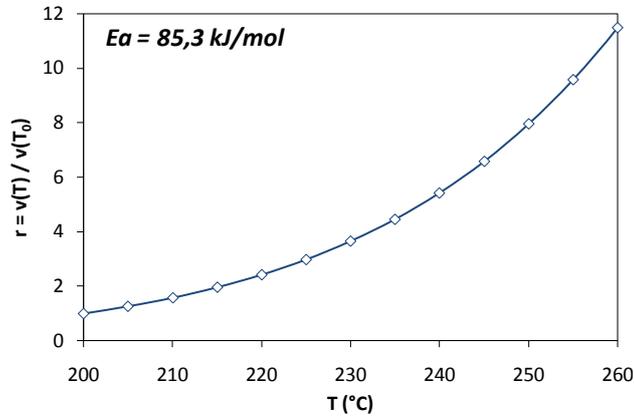


Figure 41 : Evolution du rapport des vitesses d'auto-réticulation r en fonction de la température

| L/D | \varnothing EM (mm) | $\dot{\gamma}$ moyen dans le canal (s^{-1}) | Nombre de cycles effectués avec pause | Temps de mélange (avec pause) (s) | Auto-échauffements ($^{\circ}C$) | Stabilité thermique de l'EPDM* (s) |
|-------|-----------------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 7 | 4 | 1 475 | 4x5 | 660 | 215 | 850 |
| 14 | 2 | 11 800 | 2x5 | 240 | 245 | 320 |

* Par extrapolation des données de stabilité thermique obtenues (cf. Tableau 4)

Tableau 5 : Définition des conditions opératoires acceptables au RMX® lors de l'élaboration de mélanges PP/EPDM

CONCLUSION

Les premiers résultats présentés ci-dessus ont permis de mettre en évidence certaines particularités lors de la mise en œuvre de polymères dans le RMX® :

- Le choix de l'élément de mélange va avoir un impact considérable sur les vitesses de déformation (en cisaillement et en élongation), bien supérieures à celles rencontrées dans les outils de transformation classiques.
- En conséquence, les auto-échauffements générés vont être importants et une attention toute particulière a été portée sur l'évaluation de ces derniers. Une modélisation des auto-échauffements dans le RMX® a également été effectuée au cours de cette thèse et est proposée en *Annexe*. La stabilité thermique des matériaux utilisés a fait l'objet d'une étude ciblée afin de définir les conditions opératoires adaptées.
- La stabilité thermique de l'EPDM à différentes températures a permis d'établir une cinétique d'auto-réticulation. La définition de la zone de stabilité temporelle de ce matériau est primordiale afin de s'affranchir de problèmes de réticulation activée thermiquement qui risque d'avoir un impact sur les propriétés finales du matériau (faibles densités de réticulation, réticulation chimique moins efficace). Ainsi, pour des auto-échauffements d'environ 20°C, la fenêtre temporelle de stabilité thermique est divisée par 4.
- L'évaluation de la viscosité finale du polypropylène en fonction de différentes conditions opératoires au RMX® (nombre de cycles, diamètre de l'élément de mélange) a permis de mettre en évidence une dégradation d'origine mécanique pour un rapport L/D élevé, contrairement à des mélanges réalisés en mélangeur interne où la dégradation observée est principalement d'origine oxydative.

Pour la suite du manuscrit, les mélanges présentés seront tous formulés avec un antioxydant de type Irganox® B225 à 0.5wt%. Bien qu'à priori inefficace dans le RMX®, il évite néanmoins la dégradation oxydative importante rencontrée dans le Haake. En ce qui concerne le RMX® :

- le débit maximal Q est limité à $21 \text{ cm}^3/\text{s}$, soit une vitesse de consigne de 30 mm/s, afin d'établir un compromis entre une bonne vitesse de déformation élongationnelle et des auto-échauffements modérés.
- le mélange est **séquenté** : une pause de 3 minutes est effectuée à l'issue de chaque série de 5 cycles. Ce temps de pause permet de diminuer très nettement les auto-échauffements.
- le nombre de cycles est limité à **10 cycles** (2 séries de 5 cycles) pour la géométrie $L/D = 14$ et à **20 cycles** (4 séries de 5 cycles) pour la géométrie $L/D = 7$ afin de limiter au mieux la dégradation observée. De plus, ces conditions permettent de travailler à énergie spécifique de mélange équivalente pour des conditions opératoires différentes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R.J. Ehrig and R.C. Weil, U.S. Patent, 4,707,524 (1987).
2. C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, and A.E. Hamielec, *Polym. Eng. Sci.*, **28(3)**, 170 (1988).
3. H. Azizi and I. Ghasemi, *Polym. Test.*, **23(2)**, 137 (2004).
4. J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent, "Thermique et échanges de chaleur dans les procédés", in *La mise en forme des matières plastiques*, 3ème ed., Tec&Doc, Paris (1996)
5. N. Dargère, Nouvelle voie de réticulation et de renforcement d'un TPV de type PP/EPDM, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2012)

**III. CHAPITRE 3 : EFFICACITE DU MELANGE
DISPERSIF DANS LE RMX®**

INTRODUCTION

Les mélanges de polymères à l'état fondu représentent une voie économique, versatile et pratique industriellement pour élaborer de nouveaux matériaux pouvant cumuler les propriétés des polymères mis en jeu telles que la thermoplasticité et le caractère élastique. Cette approche est généralement privilégiée par rapport à la *synthèse* de nouveaux matériaux et est réalisée à l'état fondu à l'aide d'outils de mise en œuvre traditionnellement utilisés en plasturgie (mélangeur interne, extrudeuses)

La plupart des mélanges de polymères sont thermodynamiquement immiscibles à l'échelle moléculaire, conduisant à une séparation de phase lors de l'étape de mélange. Ainsi les propriétés finales de ces matériaux biphasiques vont être gouvernées par les propriétés intrinsèques des polymères, leur composition, l'adhésion entre les phases et la morphologie créée lors de l'étape de mélange [1]. La compréhension des mécanismes permettant d'aboutir à la morphologie finale d'un mélange est donc primordiale lors de la conception et du développement d'un nouveau mélange. Différentes morphologies peuvent être observées : la morphologie *matrice-goutte* (ou *nodulaire*) [2] où la phase minoritaire (phase dispersée) est présente sous forme de nodules sphériques inclus au sein de la matrice, la morphologie *fibrillaire* [3], la morphologie *lamellaire* [4,5] et la morphologie *co-continue* où les deux phases en présence forment un réseau interpénétré tridimensionnel [6-10].

Dans le domaine des thermoplastiques semi-cristallins renforcés par des élastomères, d'importantes recherches ont été menées afin d'évaluer l'influence de la taille, de la distribution et de la nature de la phase élastomère sur les propriétés mécaniques [2,11-14], notamment les propriétés à l'impact. L'étude menée a donc pour but d'évaluer l'efficacité de notre mélangeur élongationnel (RMX®) sur la dispersion d'une phase élastomère minoritaire au sein d'une matrice thermoplastique. Ici, *l'efficacité dispersive* désigne la capacité du procédé à atteindre des tailles de phase dispersée les plus fines possibles ainsi qu'une distribution homogène de ces tailles. De par sa conception originale, le RMX® permet de générer des écoulements élongationnels importants comparés aux mélangeurs internes (cf. *Chapitre 1*).

Une première partie va ainsi présenter l'intérêt des écoulements élongationnels dans les phénomènes de rupture de gouttes pour des fluides newtoniens et viscoélastiques ainsi que les mécanismes distributifs et dispersifs traditionnellement rencontrés lors de l'étape de mélange.

Expérimentalement, afin d'évaluer l'efficacité dispersive du RMX®, la dispersion d'une fraction volumique minoritaire d'EPDM dans une phase thermoplastique majoritaire (PP) a été réalisée à la fois dans le RMX® ainsi que dans un mélangeur interne (Haake Rheomix 600) privilégiant majoritairement les écoulements en cisaillement lors du mélange. Une attention toute particulière a été portée sur l'impact des conditions opératoires au RMX® (géométrie de l'élément de mélange, nombre de cycles) sur l'état de dispersion final.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'établissement d'une morphologie nodulaire va dépendre de nombreux paramètres [15] dont les principaux sont listés ci-dessous :

- La nature des phases en présence (propriétés viscoélastiques, masses molaires)
- La nature de l'interface (tension interfaciale, présence ou non d'agent compatibilisant)
- les conditions opératoires lors de la mise en œuvre (température, nature des écoulements générés dans le procédé, taux de déformation en cisaillement et en élongation, temps de mélange)

Par exemple, une forte viscosité de la matrice couplée à une faible tension interfaciale ainsi que des taux de déformation en élongation/cisaillement importants vont fortement améliorer les mécanismes de déformation et de rupture de particules viscoélastiques. Les mélanges PP/EPDM étudiés ici font partie des mélanges à très faible tension interfaciale ($\sigma = 0.3 \text{ mN/m}$) et sont donc favorables aux mécanismes de dispersion.

1. *Nombre capillaire et rapport de viscosité*

Lors du mélange de deux polymères qui subissent un champ de vitesse provoqué par l'écoulement (nous considérons principalement le cas de systèmes newtoniens), une étape élémentaire au cours du mélange consiste en la déformation de la phase minoritaire (sous forme de gouttes ou de filaments) qui va s'étirer et ainsi augmenter l'aire interfaciale entre les deux phases. Cette augmentation s'accompagne également d'une diminution de l'épaisseur de striation.

Considérons à présent le cas d'une seule goutte dispersée dans une matrice liquide. La déformation de cette goutte est due à l'action de contraintes τ exercées sur la goutte provoquée par l'apparition d'un champ de vitesse lors de l'écoulement. A cette contrainte va s'opposer la contrainte interfaciale σ/R (où σ est la tension interfaciale et R le rayon local) qui minimise le rapport surface sur volume (forme sphérique). Le rapport entre ces deux contraintes est le nombre capillaire Ca :

$$Ca = \frac{\tau R}{\sigma} = \frac{\eta \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (1)$$

Si le nombre capillaire dépasse une valeur critique Ca_{crit} , alors les contraintes visqueuses dépassent la contrainte liée à l'interface, produisant l'étirement et la rupture d'une goutte en plus petites gouttes. Taylor [16,17] a été le premier à étudier ces conditions critiques de rupture de gouttes en introduisant le rapport de viscosité p :

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2)$$

où : η_d et η_m la viscosité de la phase dispersée et de la matrice, respectivement.

Taylor a ainsi montré que lorsque le rapport de viscosité ρ est égal à 1, il y a rupture si le nombre capillaire est supérieur à 0,5. De plus le temps de rupture de goutte se produit généralement plus rapidement pour des gouttes de faible viscosité dispersées dans une matrice fortement visqueuse ($\rho < 1$) que dans le cas contraire ($\rho > 1$).

2. Mélange distributif et mélange dispersif

Au cours de l'opération de mélange, la phase dispersée est soumise à de très fortes contraintes de cisaillement/élongation qui dépassent la contrainte interfaciale et provoquent l'étirement des gouttes et donc une diminution du rayon local. En conséquence, Ca diminue progressivement. Quand Ca_{crit} est atteint, la contrainte interfaciale déstabilise les gouttes étirées provoquant leur rupture. On peut ainsi séparer l'opération de mélange en deux régimes :

- le mélange distributif : $Ca \gg Ca_{crit}$ (larges domaines dispersés, interfaces passives) ; les gouttes étirées (déformation affine) en long filaments ne sont pas perturbées par des instabilités capillaires (instabilités de Rayleigh) : la contrainte interfaciale ne s'oppose pas à la déformation.
- le mélange dispersif : $Ca \approx Ca_{crit}$ (faible rayon local, interface active) ; ici σ/R s'oppose aux contraintes visqueuses et provoque des perturbations qui conduisent à la rupture du filament en plusieurs petites gouttes et donc à une dispersion plus fine. De ce fait, le mélange dispersif est généralement responsable de la taille finale de la phase dispersée.

Il est important de souligner que, bien que présentés séparément, ces deux régimes ont souvent lieu simultanément au cours de l'opération de mélange.

3. Apport théorique des écoulements élongationnels

3.1. Sur le mélange distributif

La Figure 42 représente la déformation affine en *cisaillement simple* pour une sphère de diamètre $a = 2R$ en ellipse de longueur L et de largeur B . L'amplitude de cette déformation est donnée par :

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (3)$$

D varie entre 0 (sphère) et 1 (filament infiniment étiré).

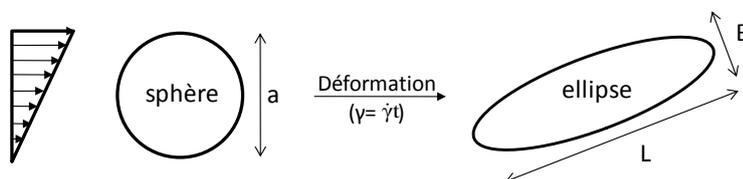


Figure 42 : Déformation affine d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple

Après résolution du tenseur de déformation de Cauchy $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$ où \mathbf{F} représente le tenseur de déformation en cisaillement simple, on obtient :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } \mathbf{C} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 + \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

De la même manière, pour un *écoulement élongationnel 2D* représenté schématiquement en Figure 43, les tenseurs de déformation en élongation sont :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } \mathbf{C} = \begin{bmatrix} \alpha^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

où $\alpha = e^\varepsilon$

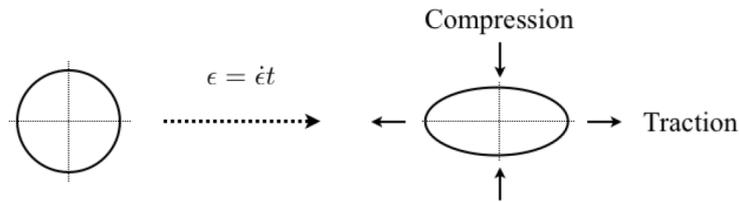


Figure 43 : Déformation affine d'une goutte dans un écoulement élongationnel 2D

Après résolution, on obtient les rapports d'extension en cisaillement L/a et B/a :

$$\frac{L}{a} = \left[1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\frac{B}{a} = \left[1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (7)$$

Après simplification pour des valeurs γ supérieures ou égales à 5 :

$$\frac{L}{a} \approx \gamma \quad (8)$$

$$\frac{B}{a} \approx \gamma^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

L'amplitude de déformation D s'exprime alors :

$$D \approx \frac{\gamma^{\frac{3}{2}} - 1}{\gamma^{\frac{3}{2}} + 1} \quad (10)$$

Ainsi, la déformation d'une particule en cisaillement simple augmente linéairement au cours du temps ($\gamma = \dot{\gamma}t$).

En ce qui concerne les écoulements élongationnels, on obtient les relations suivantes :

$$\frac{L}{a} = e^\varepsilon \quad (11)$$

$$\frac{B}{a} = e^{-\frac{\varepsilon}{2}} \quad (12)$$

$$D = \frac{e^{\frac{3\varepsilon}{2}} - 1}{e^{\frac{3\varepsilon}{2}} + 1} \quad (13)$$

La déformation en élongation augmente quant à elle de manière exponentielle au cours du temps ($\varepsilon = \dot{\varepsilon}t$). Ainsi, d'après les équations (11) et (13), L/a et D vont augmenter beaucoup plus rapidement en élongation qu'en cisaillement. Les particules soumises à un écoulement élongationnel ne subissent une déformation que dans la direction de l'écoulement (Figure 43) alors qu'en cisaillement la particule tourne sur elle-même en plus de suivre le sens de l'écoulement. C'est la différence principale entre des écoulements dits « forts » (car irrotationnels) et des écoulements dits « faibles » (car une partie de la déformation est perdue lors de la rotation) [18]. Les écoulements élongationnels sont donc très favorables au mélange distributif.

3.2. Sur le mélange dispersif

3.2.1. Courbe de Grace

Grace [19] a été le premier à mettre en évidence l'intérêt des écoulements élongationnels lors du mélange dispersif en étudiant l'évolution de Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosité p et de la nature des écoulements (Figure 44). Il a ainsi pu observer que Ca_{crit} atteint une limite pour $p = 4$ en cisaillement simple, indiquant la limite de rupture pour des écoulements rotationnels. Au niveau des écoulements élongationnels, les valeurs de Ca_{crit} obtenues sont plus faibles et quasi-indépendantes de p , ce qui indique des mécanismes de rupture privilégiés.

Indépendamment de la nature des écoulements, la valeur minimale de Ca_{crit} est obtenue pour des systèmes iso-visqueux ($p = 1$) et se situe autour de 1.

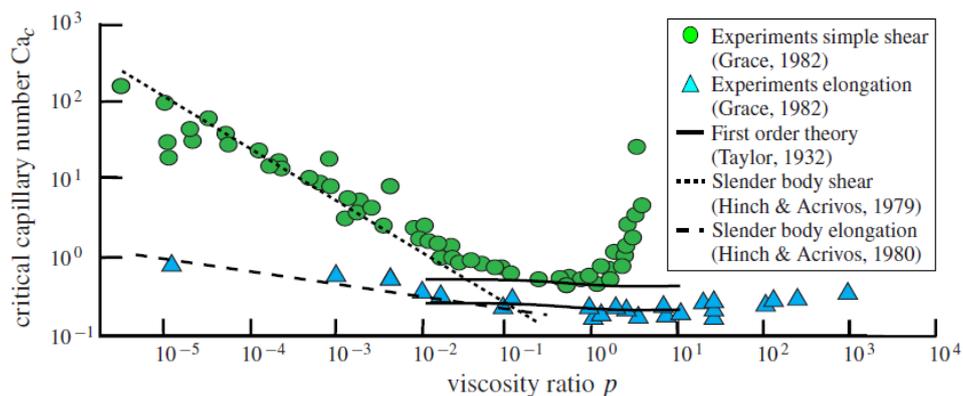


Figure 44 : Courbe de Grace représentant l'évolution du nombre capillaire critique Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosité p et de la nature de l'écoulement [20] (d'après [19]).

Il faut toutefois souligner que ces résultats obtenus par Grace sont valables pour des fluides newtoniens obtenus dans des conditions d'équilibre, c'est-à-dire pour un mécanisme de rupture où une goutte est séparée en deux gouttes plus petites et ainsi de suite. Il est peu probable que ce genre de mécanisme ait lieu lors de l'étape de mélange dynamique où un mécanisme plus probable suggéré par Tomotika [21], considère la rupture à partir d'un large filament étiré qui, à cause des instabilités de Rayleigh, provoque la rupture du filament en une rangée de plusieurs petites gouttes (Figure 45).

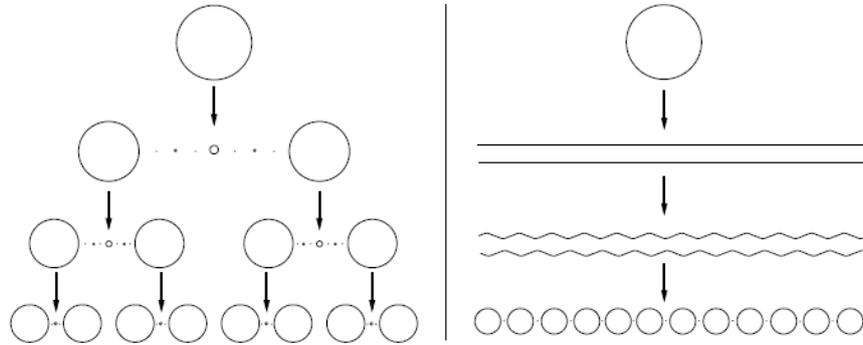


Figure 45 : Comparaison du mécanisme de rupture « par étapes » lorsque $Ca \sim Ca_{crit}$ obtenu dans des conditions d'équilibre (à gauche) avec un mécanisme transitoire de rupture d'un filament étiré lié aux instabilités de Rayleigh.

3.2.2. Evaluation de Ca_{crit} et modes de rupture de goutte

Le nombre capillaire critique Ca_{crit} peut être évalué en fonction du rapport de viscosité p . L'équation empirique proposée par De Bruijn (Eq. 14) modélise les résultats expérimentaux obtenus par Grace en cisaillement simple et permet de prédire si les gouttelettes formées vont seulement se déformer ($Ca/Ca_{crit} < 1$) ou bien se rompre ($Ca/Ca_{crit} > 1$) [22] :

$$\log(Ca_{crit}) = -0.506 - 0.0994 \log(p) + 0.124(\log(p))^2 - \frac{0.115}{\log(p) - 0.6107} \quad (14)$$

Les mécanismes de rupture (quand $Ca > Ca_{crit}$) et les formes de gouttes provoquées par la déformation ont été étudié par Rumscheidt et Mason [23] et sont décrits en Figure 46. Les auteurs ont ainsi constaté que le mode de rupture pour des fluides newtoniens dépendait de p et ont identifié 3 grands modes de rupture/déformation :

- pour $p \ll 1$, la gouttelette s'étire et prend une forme sigmoïde et se rompt à ses extrémités (*tip steaming*)
- pour $p \approx 1$, on observe un « étranglement » de la partie centrale aboutissant à la création de gouttelettes plus fines.
- pour $p \geq 4$, la rupture des gouttes n'est plus possible en cisaillement simple

Jansen et al. [24] et al. ont montré expérimentalement que Ca_{crit} en cisaillement simple diminuait avec l'augmentation de la concentration de la phase dispersée.

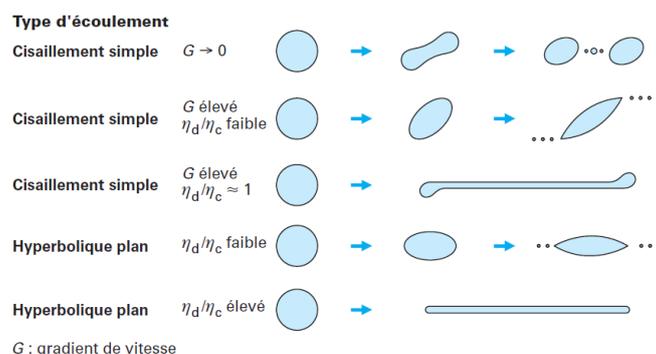


Figure 46 : Modes de rupture des gouttes déformées en fonction du rapport de viscosité. D'après [23].

4. Application aux mélanges de polymères viscoélastiques

Une dépendance similaire vis-à-vis du rapport de viscosité p a ainsi été observée pour des mélanges de polymères viscoélastiques élaborés dans des extrudeuses bi-vis [25,26] ou dans des mélangeurs internes [27-29] dans lesquels des écoulements en cisaillement sont majoritaires. Favis et al. [28] ont quantifié par analyse d'images la dispersion pour des mélanges PP/PC et ont montré que la taille des particules constituant la phase dispersée était plus importante pour des rapports de viscosité élevés. L'élasticité des constituants a également une influence sur les phénomènes de rupture et de coalescence [30]. L'élasticité de la matrice aura tendance à favoriser la rupture des gouttes et les gouttelettes viscoélastiques formées seront plus stables que des gouttelettes newtoniennes dans les mêmes conditions de déformation [31,32].

En revanche, les résultats expérimentaux concernant des écoulements élongationnels ont été principalement obtenus en rhéométrie élongationnelle [33,34], dans des laminoirs à quatre rouleaux [35] ou dans des jets à pulvérisation opposée [36]. La conception d'appareils de laboratoires dans le but de promouvoir essentiellement des écoulements élongationnels durant le mélange est relativement récente et plusieurs appareils sont décrits dans la littérature [37-40] (cf. *Chapitre 1 – II.3.1.*) La plupart de ces dispositifs adoptent une succession de zones convergentes/divergentes afin de générer simplement des écoulements élongationnels mais leur efficacité est limitée compte tenu de la perte de charge engendrée par la mise en série de ces unités, par exemple en sortie d'extrudeuse [41-43], comme représenté en Figure 47.

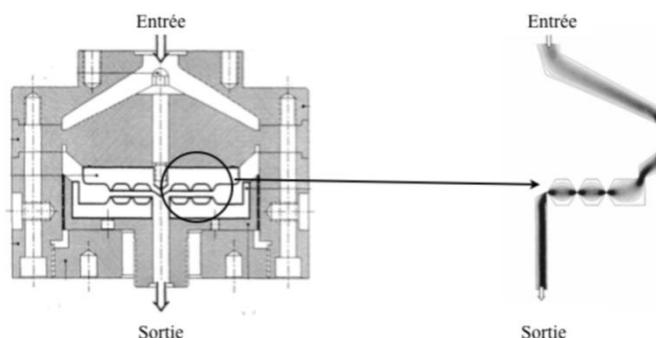


Figure 47 : Schéma de l'Extensional Flow Mixer : a) Vue générale et b) Parties convergentes-divergentes. D'après [43].

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. **Matériaux**

1.1. Le Polypropylène

Dans cette étude, deux PP homopolymères ayant des viscosités significativement différentes sont utilisés et nommés d'après leur valeur de MFI. Le premier est un grade fortement visqueux (PPH3060, Total Petrochemicals) de masses molaires moyennes $M_n = 72\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ et $M_w = 384\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ spécialement adapté aux procédés d'extrusion, d'extrusion-soufflage et de thermoformage. Son MFI est de 1.8 g/10min (230°C, 2.16 kg) et sera nommé **PP(2)**. Le deuxième polypropylène utilisé lors de cette étude est le Moplen HP500N (Basell). Il s'agit d'un grade plus fluide : MFI = 12 g/10 min (230°C, 2.16 kg) plutôt adapté pour l'injection-moulage. Il sera nommé **PP(12)**.

1.2. L'EPDM

L'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène obtenu par polymérisation par catalyse métallocène. Le diène ici présent est l'éthylidène norbornène (ENB). Le grade utilisé lors de cette étude est le Vistalon™ 8600 (ExxonMobil Chemical). Les masses molaires de l'EPDM ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique : $M_n = 91\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ et $M_w = 268\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$. Sa masse volumique ρ de $0.87\ \text{g.cm}^{-3}$, sa viscosité Mooney ML(1+4) est de 90. Avant l'étape de mélange, une huile paraffine blanche (Finavestan A360B, Total) est introduite afin de réduire la viscosité initiale de l'EPDM. Elle a une densité ρ de $0.865\ \text{g.cm}^{-3}$ et sa viscosité à 40°C est de $6.06 \times 10^{-2}\ \text{Pa.s}$. Le plastifiant est formulé à 30phr (per hundred rubber) afin de mimer les formulations industrielles. Cet EPDM plastifié sera nommé **EPDM-P** pour le reste de la discussion.

Les propriétés viscoélastiques de ces polymères à 200°C sont reportées en Figure 50 ainsi que dans le Tableau 6.

2. **Mise en œuvre des mélanges PP/EPDM**

Les mélanges PP/EPDM-P 80/20 et 60/40 ont été réalisés dans les conditions décrites ci-dessous. Afin de limiter la dégradation oxydative du PP, 0.5 wt% d'Irganox® B225 sont ajoutés au cours du mélange.

2.1. Haake Rheomix 600

Les mélanges ont été réalisés à 200°C dans une chambre de $69\ \text{cm}^3$ équipée de deux rotors non-interpénétrés contrarotatifs de (*roller rotors*). La vitesse de rotation est fixée à 50 rpm pour différents temps de mélange effectifs (une fois tous les composants introduits) : 2 min, 6 min et 10 min. Afin d'assurer une bonne recirculation lors du mélange, le coefficient de remplissage de la

chambre est de 70%. Le détail de la procédure et l'acquisition du couple en fonction du temps sont détaillés dans le *Chapitre 1*.

A la fin, les mélanges sont rapidement déchargés et refroidis à température ambiante. Le taux de cisaillement au sein du mélangeur est évalué à 26 s^{-1} au moyen de la formule proposée par Bousmina et al. [44].

Les énergies spécifiques de mélange sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$E_{\text{Haake}} = \sum_i \frac{\Omega_i \cdot T_i \cdot \Delta t_i}{m} \quad (15)$$

où : Ω_i est la vitesse de rotation des pales (en rad/s)

T_i est le couple mesuré (en N.m)

Δt_i est l'intervalle de temps entre deux acquisitions (en s)

m est la masse totale de polymère introduite dans la chambre (en g)

Les mélanges obtenus au Haake sont ensuite remoulés sous forme d'extrudats ou d'éprouvettes de rhéologie à l'aide du moule thermorégulé situé en sortie de RMX®. Aucun cycle n'est effectué durant cette étape.

2.2. RMX®

Les détails techniques concernant la conception et les différentes unités du RMX® sont détaillés dans le *Chapitre 1*. Les différentes parties du mélangeur sont thermorégulées à 200°C . Le PP est tout d'abord introduit via le bloc de chargement et se retrouve dans la chambre de droite. Compte tenu de sa forte viscoélasticité, l'EPDM-P est directement introduit dans la chambre de gauche par un canal latéral. La vitesse de déplacement du piston est fixée à $v = 30 \text{ mm/s}$, soit un débit volumique $Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$. La masse totale introduite est de 50 g, ce qui correspond à environ la moitié du volume de remplissage des chambres. Une fois les matériaux introduits, les vannes d'entrée et de sortie du mélangeur sont fermées et le mélange démarre.

Des prélèvements sont effectués tous les 5 cycles et le nombre maximum de cycles est limité à 20 (cf. *Chapitre 2*). Comme indiqué précédemment, des pauses de 3 min entre les séries de 5 cycles permettent à la fois de prélever la matière et de diminuer les auto-échauffements. Le mélange est prélevé soit sous forme d'extrudats, soit directement injecté sous forme d'éprouvettes de rhéologies à l'aide d'un moule thermorégulé ($T=70^\circ\text{C}$) et positionné à l'extrémité du canal de sortie. Deux éléments de mélange différents ($L/D = 7$ et 14) ont été utilisés. Nous rappelons que la longueur de l'élément de mélange est fixe ($L=28 \text{ mm}$). Seul le diamètre est varié au cours de cette étude ($\varnothing = 4$ et 2 mm)

Afin de pouvoir comparer les morphologies obtenues dans le RMX® avec celles obtenues dans un mélangeur interne, il est primordial de pouvoir quantifier les énergies spécifiques de

mélange dans le RMX®. Cette quantité, exprimée en J/g, peut être simplement exprimée à l'aide de l'équation (16) :

$$E_{\text{RMX}} = \frac{\Delta P \cdot Q \cdot t}{m} \quad (16)$$

où : **ΔP** est la différence entre la pression mesurée en amont (phase aller du piston) et en aval (phase retour) lors d'un cycle.

Q est le débit volumique à travers l'élément de mélange (en m³.s⁻¹)

t est le temps de mélange (en s)

m est la masse totale de matériau (en g)

Compte tenu de la différence au niveau des écoulements générés dans les deux mélangeurs, les morphologies obtenues sont comparées à énergies spécifiques de mélange équivalentes. Les principaux paramètres et l'organisation de cette étude (conditions opératoires, composition, rapport de viscosité) sont schématisés en Figure 48.

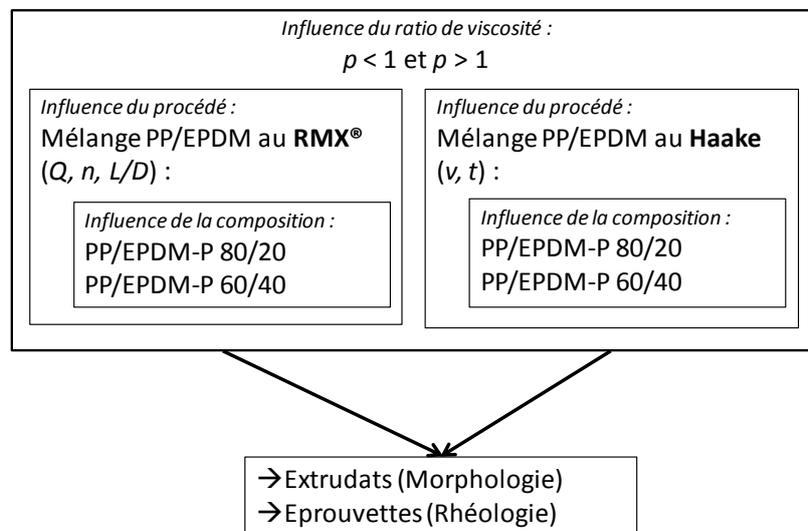


Figure 48 : Organigramme reprenant les différents paramètres significatifs de l'étude

3. Caractérisation rhéologique

Les propriétés viscoélastiques des matériaux de référence ainsi que des mélanges ont été déterminées à 200°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation imposée (ARES, Rheometric Scientific) équipé d'une géométrie plan-plan. Les échantillons analysés se présentent sous forme de disques de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Un balayage en fréquence est réalisé entre 100 et 0.025 rad/s dans le domaine de viscoélasticité linéaire des matériaux.

4. Caractérisation morphologique et analyse d'images

La morphologie des mélanges PP/EPDM a été évaluée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S800. L'observation a été effectuée à 5 keV après cryofracture d'un extrudat dans l'azote liquide et extraction sélective de la phase EPDM avec du THF afin d'augmenter le contraste entre les deux phases. Après séchage, le faciès de rupture est recouvert d'une fine couche d'un alliage or-palladium conducteur par pulvérisation cathodique sous vide. Les surfaces analysées correspondent aux particules d'EPDM extraites. Deux surfaces cryofracturées par échantillon sont observées à différents grossissements afin d'évaluer l'homogénéité de l'échantillon ainsi que l'état de dispersion de la phase minoritaire. Un exemple d'analyse d'images de la phase dispersée est représenté en Figure 49.

Au total, entre 4 et 6 clichés comportant chacun au moins 300 zones sont analysés pour chaque échantillon.

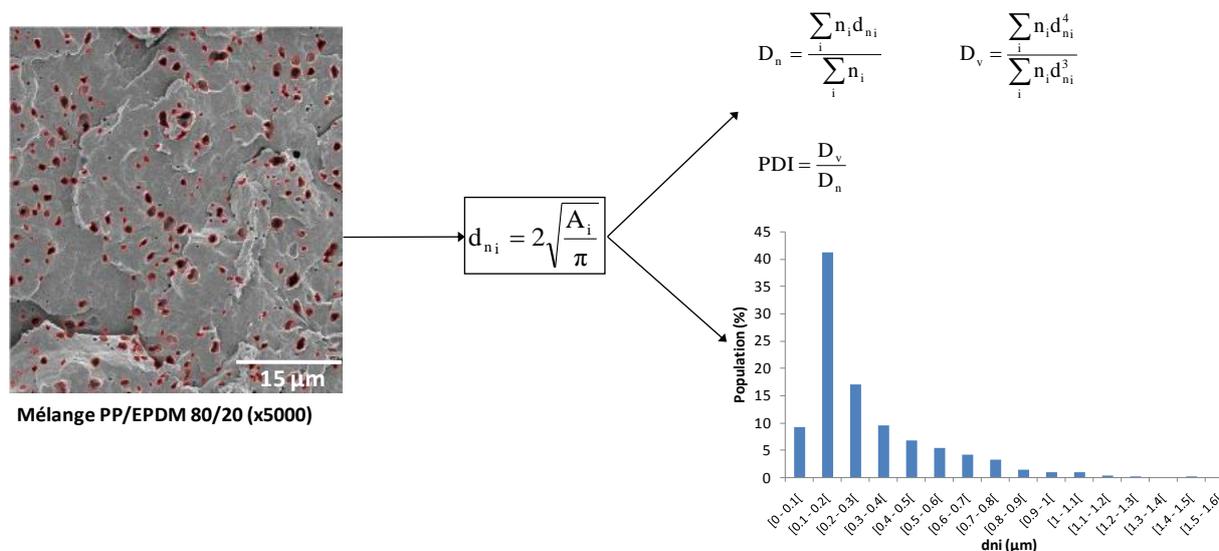


Figure 49 : Schéma représentant le traitement d'images effectué au moyen du logiciel AxioVision : les nodules correspondant à la dispersion d'EPDM sont ciblés et entourés de rouge, le diamètre moyen d_{n_i} (équivalent sphère) pour chaque zone est évalué à partir de l'aire de chaque élément analysé. Les diamètres moyens en nombre D_n et en volume D_v ainsi que le PDI sont ensuite calculés. La distribution de taille pour chaque mélange est ensuite représentée.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Viscoélasticité des matériaux de référence

Le comportement rhéologique des deux grades de PP et de l'EPDM-P est représenté en Figure 50. Ces matériaux obéissent à la loi empirique de Cox-Merz [45,46], permettant une transposition directe des fréquences angulaires (en rad/s) en taux de cisaillement correspondants (en s^{-1}) :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (17)$$

Pour des taux de cisaillement élevés, le PP ainsi que l'EPDM-P montre un comportement rhéofluidifiant (ou pseudoplastique) et donc une dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement selon une loi de puissance (ou loi d'Ostwald) :

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (18)$$

où : **K** est la consistance (en $Pa.s^n$)

n est l'indice d'écoulement

Pour de faibles taux de cisaillement, les deux PP présentent un plateau newtonien où la valeur de la viscosité (appelée viscosité limite η_0) est indépendante du taux de déformation en cisaillement. Au contraire l'EPDM plastifié ne montre aucun plateau newtonien dans la gamme de déformation mesurée, ce qui peut être attribué à son architecture macromoléculaire fortement branchée conduisant à des temps de relaxation élevés.

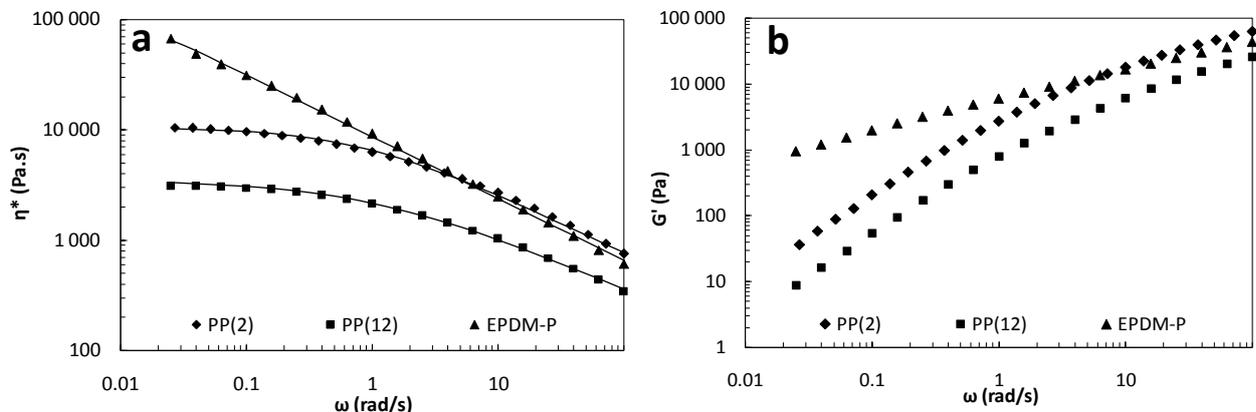


Figure 50 : a) Viscosité complexe η^* et b) Module élastique G' des différents matériaux obtenus par balayage en fréquence à 200°C et $\gamma=3\%$ (symboles). Les traits pleins correspondent à la modélisation de la viscosité complexe η^* par la loi de Carreau-Yasuda.

Le rapport de viscosité p est défini comme le rapport de la viscosité de la phase dispersée (EPDM-P) sur la viscosité de la phase continue (PP) à une fréquence donnée. Ce rapport de viscosité est donc défini pour le taux de cisaillement calculé dans le mélangeur :

$$p(\omega) = \frac{\eta_{EPDM}^*(\omega)}{\eta_{PP}^*(\omega)} \quad (19)$$

De la même manière, on définit le rapport d'élasticité ψ :

$$\Psi(\omega) = \frac{G'_{EPDM}(\omega)}{G'_{PP}(\omega)} \quad (20)$$

La loi de Carreau-Yasuda rend compte des variations de la viscosité avec le taux de cisaillement pour des polymères ayant un comportement non-newtonien :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda\omega)^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (21)$$

Cette loi fait appel à 4 paramètres ajustables :

- la viscosité limite du matériau η_0
- l'indice de pseudoplasticité n dans la partie de la courbe en loi de puissance (pour les taux de cisaillement élevés)
- l'inverse de la fréquence de cisaillement λ correspondant à la transition entre le plateau newtonien et le domaine pseudoplastique.
- un paramètre ajustable a qui définit la largeur de ce domaine de transition (en général $a \approx 2$)

Ces paramètres dépendent de la nature du polymère, de la masse moléculaire et de la température. Pour $a = 2$, on retrouve la loi de Carreau. Les deux PP ainsi que l'EPDM-P ont été modélisés au moyen de la loi de Carreau-Yasuda. Toutes les propriétés viscoélastiques des matériaux étudiés sont répertoriées dans le Tableau 6.

| Polymère | Fournisseur | Nom | MFI (230°C, 2.16 kg) | p^a | ψ^b | Paramètres de la loi de Carreau-Yasuda | | | | E_a (kJ/mol) |
|-----------------------|-------------|--------|-------------------------|-------|----------|--|-----------|------|------|-------------------|
| | | | | | | η_0 | λ | n | a | |
| PP | Arkema | PP(2) | 1.8 | 0.8 | 0.7 | 11 000 | 0.7 | 0.39 | 0.65 | 41 |
| PP | Basell | PP(12) | 12 | 2 | 1.8 | 3 150 | 0.5 | 0.44 | 0.75 | 38 |
| EPDM + Plastifiant | Exxon Mobil | EPDM-P | - | - | - | 145 000 | 80 | 0.39 | 0.6 | 48 |

Tableau 6 : Propriétés viscoélastiques des matériaux utilisés.

^a Rapport de viscosité p basé sur la viscosité complexe η^* mesurée à $\omega = 26 \text{ s}^{-1}$.

^b Rapport d'élasticité ψ basé sur le module élastique G' mesuré à $\omega = 26 \text{ s}^{-1}$.

Le rapport de viscosité et d'élasticité sont ainsi définis pour un taux de cisaillement d'environ 26 s^{-1} , ce qui correspond au taux de cisaillement calculé dans le Haake Rheomix 600. Pour le RMX®, le taux de cisaillement n'est pas constant dans l'ensemble du mélangeur et dépend fortement du rapport L/D de l'élément de mélange (Tableau 7). Pour cette valeur du taux de cisaillement, le rapport de viscosité obtenu est juste en dessous de 1 pour le système PP(2)/EPDM-P alors qu'il se situe autour de 2 pour le système PP(12)/EPDM-P.

Favis et al. [28] ont ainsi montré que la dispersion d'une phase dispersée au sein d'une matrice était favorisée pour des mélanges ayant un rapport de viscosité inférieur à 1. Bourry et al. [47] ont mis en avant l'impact de la composante élastique sur la stabilisation d'une phase dispersée. Ainsi plus le rapport d'élasticité est grand, plus celui-ci s'oppose à la dispersion.

L'indice d'écoulement n obtenu à travers la loi de Carreau-Yasuda permet de déterminer la dépendance de l'écoulement en fonction du taux de cisaillement. Ainsi le PP(2) et l'EPDM-P ont des indices d'écoulement identiques, ce qui permet de conclure que le rapport de viscosité déterminé à un taux de cisaillement donné sera également proche de 1 pour des taux de cisaillement plus élevés. A l'opposé, l'indice de pseudo-plasticité plus élevé obtenu pour le PP(12) indiquerait une dépendance plus faible de la viscosité vis-à-vis du taux de cisaillement : le rapport de viscosité est probablement inférieur à 2 pour des taux de déformation supérieurs à 26 s^{-1} .

| \varnothing élément de mélange (mm) | L/D | ΔP (bar) | $\dot{\gamma}$ à la paroi du canal (s^{-1}) | $\dot{\gamma}$ moyen dans le canal (s^{-1}) | $\dot{\epsilon}$ à proximité du canal (s^{-1}) | Auto-échauffement après 2x5 cycles |
|---------------------------------------|-----|------------------|--|--|---|------------------------------------|
| 4 | 7 | 85 | 4 350 | 1 475 | 150 | 212 |
| 2 | 14 | 165 | 35 000 | 11 800 | 650 | 240 |

Tableau 7 : Vitesses de déformation en cisaillement et en élongation dans le RMX® ($T=200^\circ\text{C}$, $Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$) en fonction de l'élément de mélange choisi.

2. Optimisation des conditions opératoires au RMX®

On ne discutera dans cette partie que des résultats liés au mélange dispersif et à l'efficacité de ce dernier, responsable de la taille finale des domaines de la phase dispersée.

2.1. Impact de la géométrie de l'élément de mélange sur l'efficacité dispersive dans le RMX®

La Figure 51a permet de visualiser l'évolution des diamètres moyens en nombre Dn et en volume Dv des nodules d'EPDM en fonction du nombre de cycles effectués dans le RMX®. L'impact de la géométrie de l'élément de mélange (L/D) sur l'efficacité dispersive est ici mis en avant dans la mesure où on constate une diminution très nette du Dv pour l'élément de mélange de rapport $L/D = 14$ (soit un diamètre de 2 mm).

L'évolution de Dv est un bon critère afin d'évaluer l'efficacité dispersive car il pondère fortement les particules ayant un diamètre important. Aussi un mélange hétérogène constitué à la fois de particules d'EPDM finement dispersées et de gros nodules aura un impact plus fort sur Dv que sur Dn .

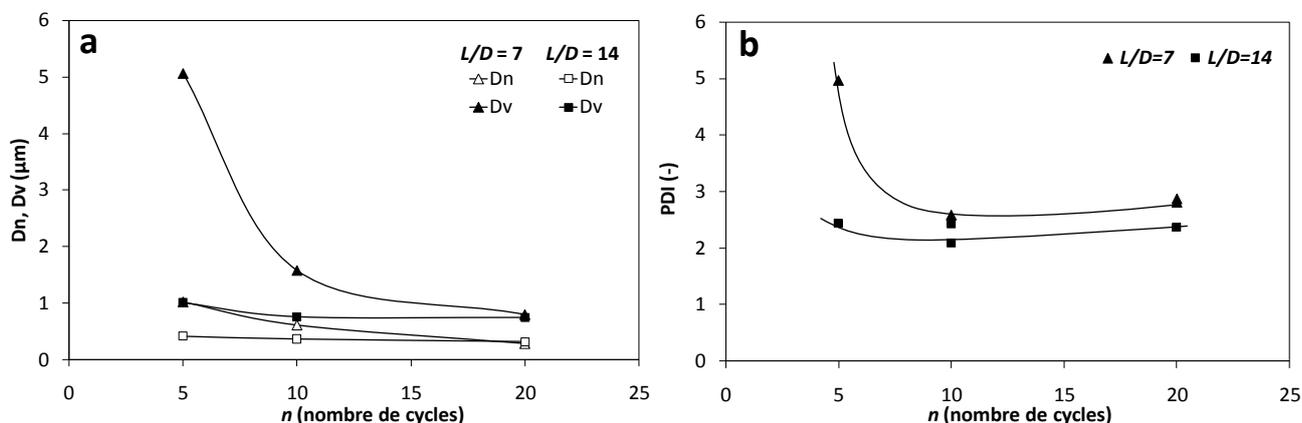


Figure 51 : a) Dn et Dv (μm) en fonction du nombre de cycles et b) Indice de polydispersité (PDI) en fonction du nombre de cycles effectués dans le RMX® ($T=200^\circ\text{C}$, $Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$) pour un mélange PP(2)/EPDM-P 80/20 ($p=0.8$) – Influence de la géométrie L/D de l'élément de mélange.

Pour les deux éléments de mélange, une diminution progressive de la taille des domaines d'EPDM-P est observée avec l'augmentation du nombre de cycles et une taille plateau est atteinte autour de 1 μm , indiquant une morphologie stationnaire obtenue à l'issue du mélange. Cette taille moyenne autour de 1 μm est cohérente avec les tailles reportées dans la littérature pour ce type de mélange. Martin et al. [48] ont ainsi reportés des tailles de particules d'EPDM submicroniques et microniques pour un mélange PP/EPDM-P 80/20 avec des diamètres mesurés entre 200 nm et 2 μm .

Pour l'élément de mélange de plus faible diamètre ($L/D = 14$), 10 cycles sont nécessaires afin d'atteindre la taille plateau autour de 1 μm alors que le double de cycles est nécessaire pour l'élément de mélange ayant un diamètre deux fois plus grand ($L/D = 7$). Si l'on raisonne en temps de mélange effectif (directement proportionnel au nombre de cycles), une morphologie finement dispersée et stationnaire est obtenue au bout d'une minute de mélange pour l'élément de mélange $L/D = 14$.

Un indice de polydispersité plus faible est également observé pour cette géométrie (Figure 51b) sur toute la gamme de cycles. Une très bonne homogénéité de taille des particules d'EPDM dispersées est ainsi obtenue dès les premiers cycles de mélange contrairement à l'élément de mélange ayant un rapport $L/D = 7$ (Figure 52). La présence de grosses particules d'EPDM indique à la fois un mélange distributif inachevé (hétérogénéité dans la distribution spatiale des particules) et un mauvais mélange dispersif (taille des domaines d'EPDM supérieurs à 2 μm).

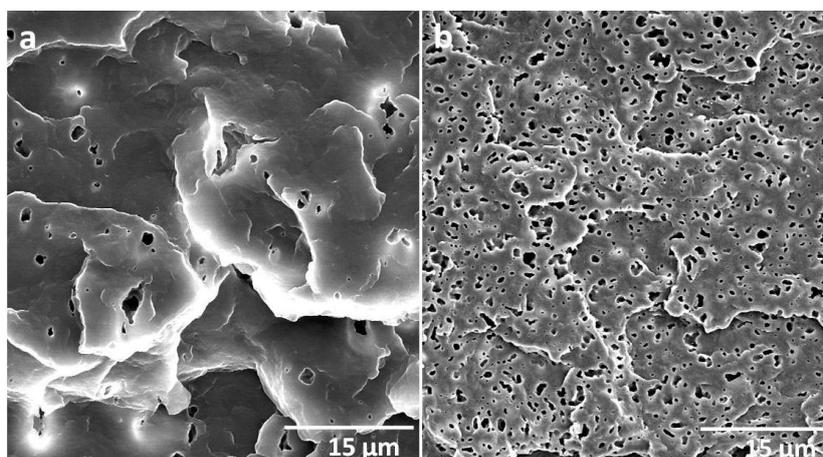


Figure 52 : Comparaison des morphologies obtenues après 5 cycles au RMX® ($T=200^{\circ}\text{C}$, $Q=21\text{ cm}^3/\text{s}$) pour un mélange PP/EPDM-P 80/20 réalisé avec l'élément de mélange : a) $L/D=7$, b) $L/D=14$.

Cette très bonne efficacité dispersive observée pour l'élément de mélange $L/D = 14$ peut être expliquée par les très forts taux de cisaillement calculés à la paroi du canal qui sont de l'ordre de $35\,000\text{ s}^{-1}$. Il s'agit de valeurs maximales calculées, la valeur moyenne des taux de cisaillement dans tout le canal est plus proche de $10\,000\text{ s}^{-1}$ (cf. Tableau 7). Les vitesses de déformation importantes vont ainsi être favorables au mécanisme de rupture de goutte : les particules entrant dans le canal sont déformés et étirés jusqu'à atteindre une dimension critique caractérisée par un nombre capillaire critique Ca_{crit} . Compte tenu du champ de vitesses et des instabilités de Rayleigh, la particule étirée sous forme de filament se rompt en particules de plus petites tailles [21,49].

Néanmoins, les taux de cisaillement extrêmement importants ne peuvent pas être les seuls responsables de cette bonne efficacité dispersive. En effet l'élément de mélange de plus grand diamètre ($L/D = 7$) dispose de taux de cisaillement certes dix fois moins élevés mais toujours de l'ordre de $1\,000\text{ s}^{-1}$, ce qui est loin d'être négligeable. De plus, le temps de séjour de la matière au sein de l'élément est relativement restreint et ne représente que 2% du temps total de mélange effectif. Une étude précédente sur des mélanges PS/PMMA menée par Bouquey et al. [50] a également montrée l'importance d'avoir une longueur d'élément de mélange suffisante afin d'augmenter ce temps de séjour au sein du canal.

La bonne efficacité dispersive observée pour des temps de mélange très courts est également liée à la géométrie particulière du RMX® des zones convergentes-divergentes permettant de générer des écoulements élongationnels majoritaires en entrée et en sortie du canal de l'élément de mélange. Les particules subissent donc une déformation maximale en entrée-sortie du canal conduisant à la formation d'un filament instable. Ainsi la réduction du diamètre de l'élément de mélange permet significativement d'augmenter le taux de déformation élongationnel en entrée/sortie [51] avec des taux de déformation en élongation multiplié par plus de 4 et de l'ordre de 650 s^{-1} pour la géométrie $L/D = 14$ (Tableau 7). Ces taux de déformation en élongation favorables

au mélange dispersif sont bien supérieurs à ceux rencontrés dans des mélangeurs internes ou des extrudeuses (autour de 10 s^{-1}).

Enfin, nous avons pu constater que cette géométrie ($L/D = 14$) conduit inévitablement à des auto-échauffements importants (+ 40°C après 2×5 cycles). Cependant aucune perte de viscosité due à une dégradation thermomécanique et/ou oxydative n'a été constatée.

La Figure 53 représente également l'évolution des diamètres moyens D_n et D_v cette fois ci en fonction de l'énergie spécifique de mélange fournie. En effet d'après le Tableau 7, la différence de pression mesurée est doublée lors de l'élaboration de mélanges PP/EPDM-P effectués avec une géométrie $L/D = 14$, ce qui se traduit approximativement par une énergie spécifique de mélange deux fois plus importante. 10 cycles effectués avec une géométrie $L/D = 14$ vont donc être énergétiquement équivalents à 20 cycles effectués avec une géométrie $L/D = 7$. Au niveau de l'efficacité dispersive, le régime stationnaire à partir duquel la taille moyenne des domaines d'EPDM n'évolue plus est atteint pour une énergie spécifique de mélange d'environ 350 J/g , comme en témoignent les morphologies obtenues en Figure 53 pour deux conditions opératoires différentes au RMX®.

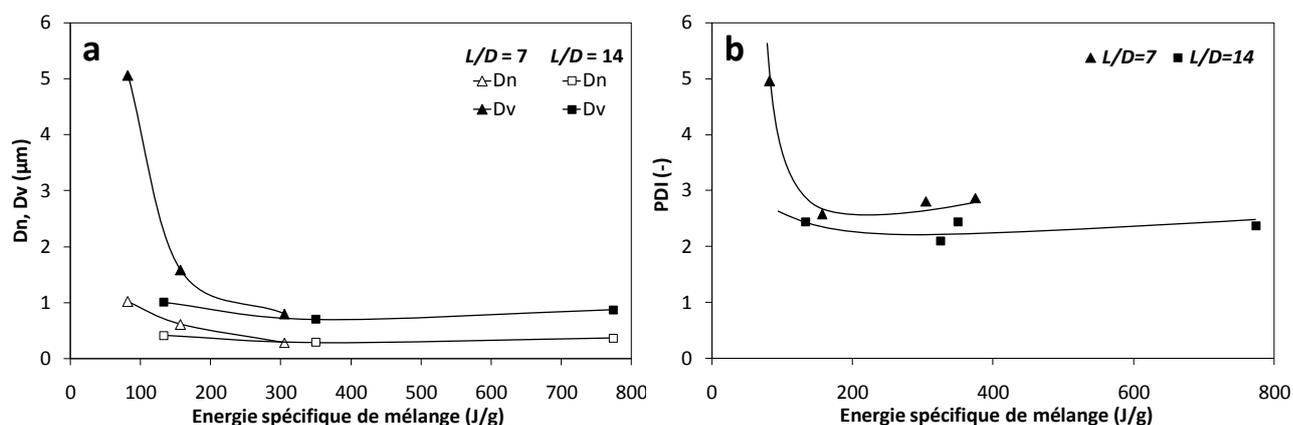


Figure 53 : a) D_n et D_v (μm) et b) Indice de polydispersité (PDI) en fonction de l'énergie spécifique de mélange dans le RMX® ($T=200^\circ\text{C}$, $Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$) pour un mélange PP(2)/EPDM-P 80/20 ($p=0.8$)

Le principal critère d'efficacité dispersive semble donc être l'énergie fournie par le déplacement des pistons. En réduisant le diamètre de l'élément de mélange, l'opération de mélange est « intensifiée » : le même état de dispersion est globalement atteint pour une énergie de mélange identique, mais pour des temps de mélange effectif plus courts (Figure 54).

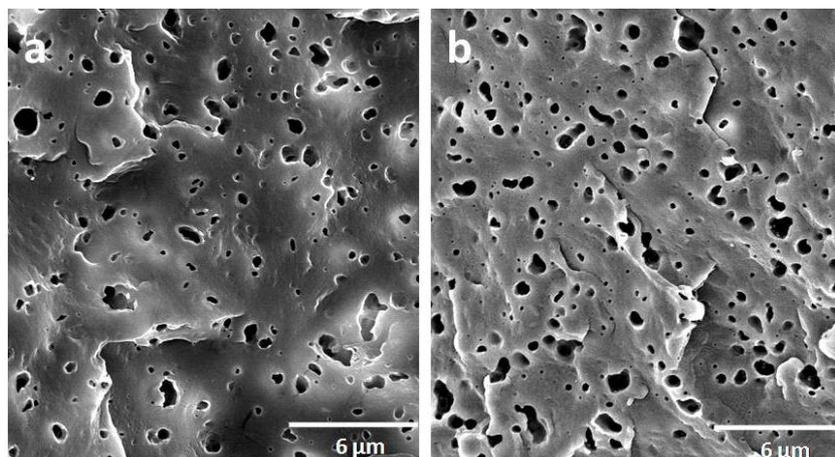


Figure 54 : Morphologies de mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 obtenues au RMX® ($T=200^{\circ}\text{C}$, $Q=21\text{ cm}^3/\text{s}$) à énergie de mélange équivalente ($E_m \sim 350\text{ J/g}$) pour deux conditions opératoires différentes : a) $L/D=7$, $n=4 \times 5$ et b) $L/D=14$, $n=2 \times 5$.

2.2. Impact du rapport de viscosité p

Une fois l'influence de la géométrie L/D de l'élément de mélange démontrée, l'influence du rapport de viscosité p sur les morphologies obtenues doit être discutée. Pour cela, nous avons utilisé deux grades de polypropylène différents : le PP(2) et le PP(12).

La Figure 55 montre l'évolution de D_v en fonction du nombre de cycles effectués dans le RMX® pour deux systèmes PP(2)/EPDM-P et PP(12)/EPDM-P ayant des rapports de viscosité p de 0.8 et 2, respectivement. Comme prévu, le système ayant le rapport de viscosité le plus élevé présente les D_v ainsi que les indices de polydispersité les plus élevés. De plus, le mélange PP(12)/EPDM-P effectué avec l'élément de mélange de plus gros diamètre ($L/D = 7$) ne présente pas de morphologie stationnaire au bout de 20 cycles.

L'augmentation du rapport L/D conduit à améliorer significativement l'efficacité dispersive : les plus larges particules d'EPDM se divisent sous l'action conjointe des contraintes en cisaillement et en élongation permettant de diviser le D_v par un facteur 6 au bout de 10 cycles. Un état de dispersion stationnaire semble atteint au bout de ces 10 cycles avec une taille finale des particules d'EPDM équivalente à celle obtenue pour les mélanges ayant un rapport de viscosité p inférieur à 1. Les indices de polydispersité les plus faibles sont obtenus pour les mélanges ayant un rapport de viscosité favorable ($p < 1$) et un rapport L/D de l'élément de mélange élevé. Au contraire, lorsque $p > 1$, une dispersion homogène de la phase EPDM n'est possible que pour un rapport L/D élevé.

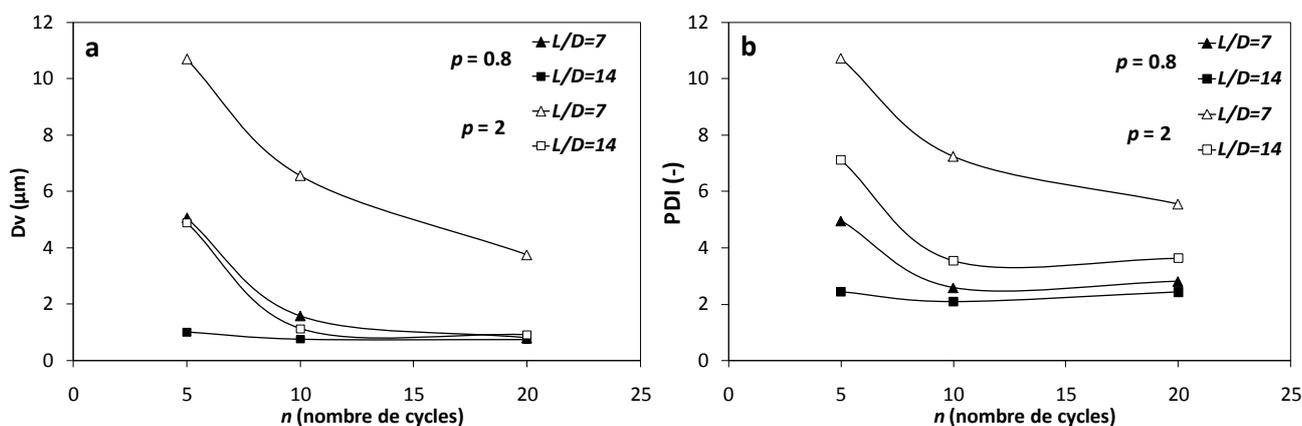


Figure 55 : a) D_v (µm) en fonction du nombre de cycles et b) Indice de polydispersité (PDI) en fonction du nombre de cycles effectués dans le RMX® (T=200°C, Q=21 cm³/s) pour un mélange PP/EPDM-P 80/20 – Influence du rapport de viscosité p (noir : $p=0.8$, blanc : $p=2$)

L'état de dispersion finale de la phase EPDM semble donc être grandement influencé par le rapport de viscosité p et par la géométrie de l'élément de mélange. A ce titre, l'élément de mélange de plus faible diamètre semble être le candidat idéal afin d'obtenir une excellente qualité de mélange car il combine à la fois des taux de cisaillement élevés au sein de l'élément de mélange ainsi que des taux d'élongation importants en entrée/sortie du canal de l'élément de mélange, favorables aux mécanisme de rupture des particules viscoélastiques. De plus, il permet d'obtenir des morphologies finement dispersées pour des temps d'opération très courts. Néanmoins une attention particulière est portée aux auto-échauffements et à la dégradation qui peut avoir lieu avec cet élément de mélange après 10 cycles. Compte tenu de tous ces avantages, cette géométrie est choisie pour la suite de la discussion et sera comparée à un mélangeur interne.

La Figure 56 représente l'évolution de D_v et de l'indice de polydispersité en fonction de l'énergie spécifique de mélange fournie. L'évolution de la taille moyenne des particules d'EPDM semble suivre une courbe maîtresse dépendante de la géométrie L/D de l'élément de mélange et, plus surprenant, indépendante du rapport de viscosité p . Ces informations sont extrêmement intéressantes car elles permettent de mettre en avant deux choses :

- Tout d'abord, une énergie de mélange critique autour de 300 J/g semble nécessaire afin d'obtenir une morphologie nodulaire finement dispersée et stationnaire.
- La dispersion d'une phase visqueuse dans une matrice plus fluide est plus difficile car les contraintes visqueuses exercées par la matrice sont plus faibles. Cependant, l'optimisation des paramètres au RMX® (notamment du rapport L/D) permet d'aboutir à des états de dispersion tout à fait satisfaisants.

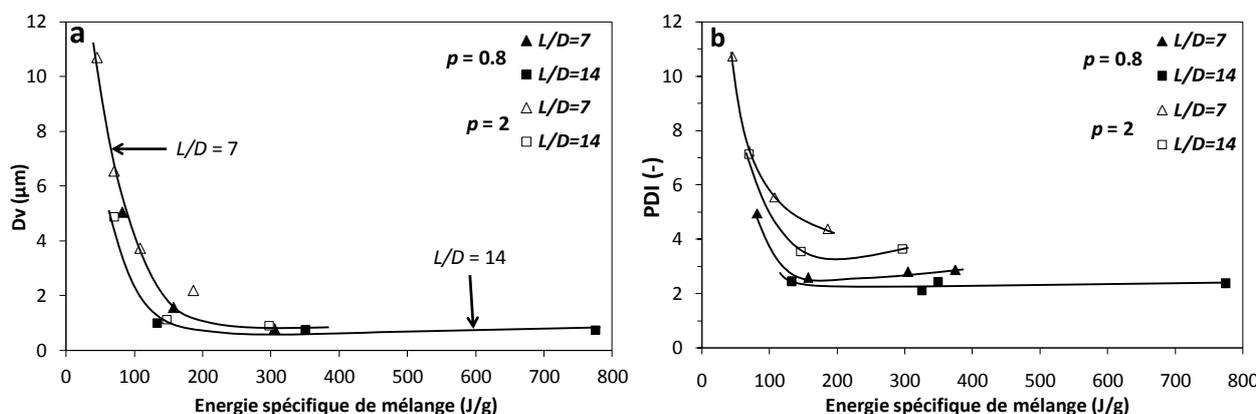


Figure 56 : a) D_v (µm) et b) Indice de polydispersité (PDI) en fonction de l'énergie spécifique de mélange dans le RMX® ($T=200^\circ\text{C}$, $Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$) pour un mélange PP/EPDM-P 80/20 – Influence du rapport de viscosité p (noir : $p=0.8$, blanc : $p=2$)

3. Comparaison entre le RMX® et le Haake Rheomix 600

3.1. Système PP(2)/EPDM-P 80/20 ($p < 1$)

Les morphologies obtenues à énergies spécifiques de mélange équivalentes pour des mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 réalisés au Haake Rheomix 600 sont reportées en Figure 57 et sont comparées à celles obtenues au RMX®. Les micrographies ont été prises à deux grossissements différents ($\times 2000$ et $\times 5000$) afin d'évaluer l'homogénéité de la distribution de taille ainsi que la taille finale des particules d'EPDM dans la matrice PP.

On observe une distribution homogène des particules d'EPDM pour les deux mélangeurs. Cependant, les diamètres moyens D_n et D_v des particules d'EPDM sont plus importants au Haake comme le confirme l'analyse d'images avec un D_v moyen centré autour de $1.3 \mu\text{m}$ pour le Haake contre $0.7 \mu\text{m}$ pour le RMX®. Une analyse plus approfondie a consisté à représenter les différentes classes de population de particules d'EPDM selon le procédé de mélange (Figure 58). Une population majoritaire de particules ayant un diamètre compris entre 0.2 et $0.3 \mu\text{m}$ est observée pour un mélange 80/20 élaboré au RMX® alors qu'elle se situe entre 0.4 et $0.5 \mu\text{m}$ pour le même mélange effectué au Haake. De plus, la distribution de taille est plus étendue dans le Haake avec la présence de particules de $2 \mu\text{m}$ de diamètre, ce qui indique une plus grande polydispersité de taille.

En ce qui concerne la forme des particules analysées, Bhadane et al. [52] ont observé à juste titre que même pour de faibles fractions volumiques d'EPDM, la phase dispersée n'existait pas sous forme de nodules sphériques comme attendu mais plutôt sous la forme de fibrilles courtes ayant un diamètre compris entre 50 et 200 nm . Les auteurs ont attribué cette morphologie particulière à la très faible tension interfaciale du système PP/EPDM ($\sigma = 0.3 \text{ mN/m}$). Une observation à plus fort grossissement des zones extraites montre clairement les cavités présentant une forme cylindrique plutôt que sphérique, avec parfois des connexions entre ces cavités.

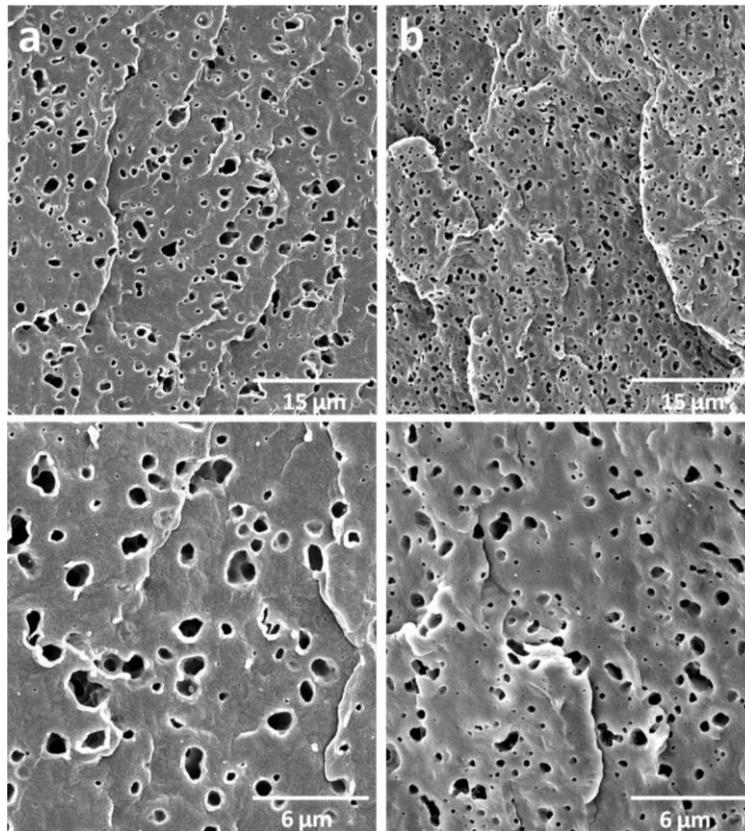


Figure 57 : Micrographies MEB de mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 obtenues à énergies spécifiques de mélange équivalentes : a) Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min, $E_m=405$ J/g) et b) RMX® ($L/D=14$, $n=2 \times 5$, $t=1$ min, $E_m=375$ J/g).

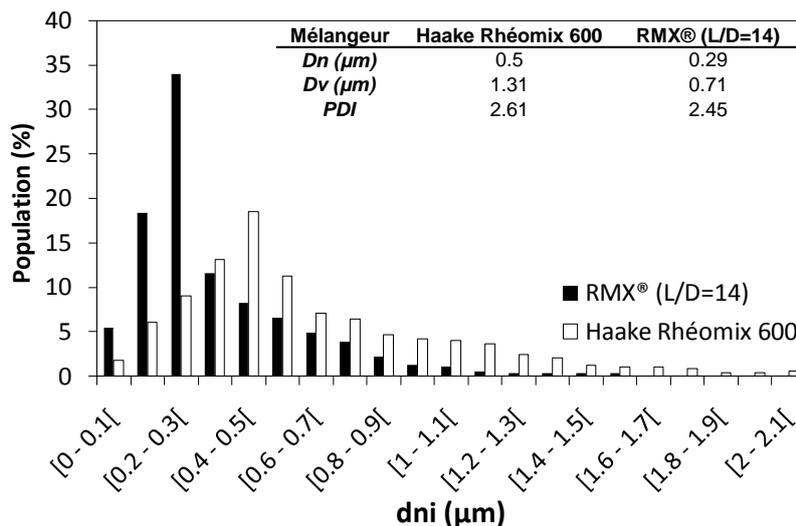


Figure 58 : Distribution de taille des particules d'EPDM à énergie de mélange équivalente en fonction du type de mélangeur pour un mélange PP(2)/EPDM-P 80/20.

Les D_n et D_v ainsi que les indices de polydispersité sont représentés en Figure 59. Une morphologie stationnaire est obtenue pour les deux mélangeurs avec une taille finale centrée autour de $1 \mu m$. Cependant, l'énergie de mélange nécessaire à l'obtention de cette morphologie finement dispersée et uniformément distribuée est bien plus faible dans le RMX®. Ainsi, un mélange PP/EPDM ($p < 1$) élaboré dans le RMX® va nécessiter une énergie deux fois plus faible afin d'atteindre un état de

dispersion satisfaisant. Comme mentionné précédemment, ceci est attribué à la très bonne efficacité dispersive de l'élément de mélange de diamètre 2 mm.

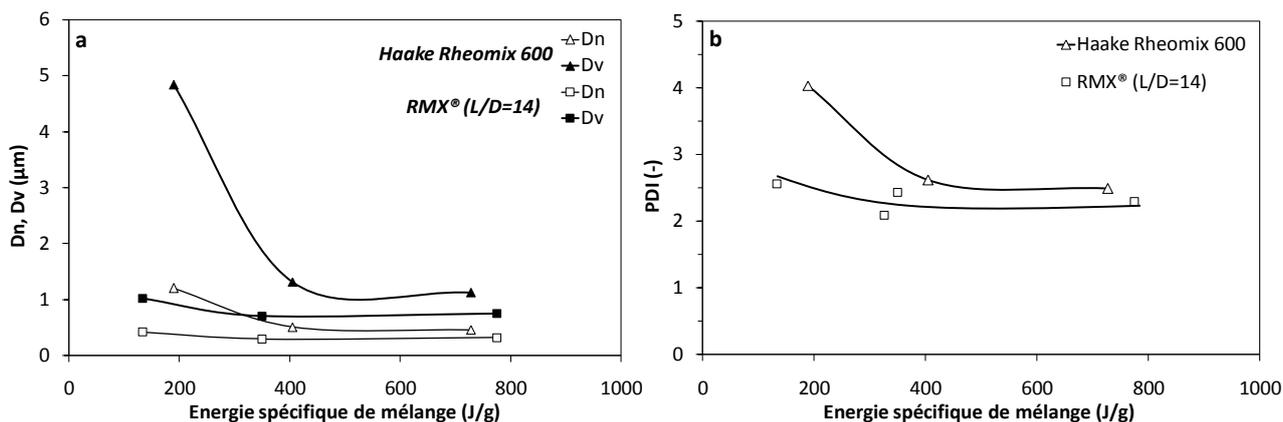


Figure 59 : a) D_n et D_v (μm) et b) Indice de polydispersité (PDI) en fonction de l'énergie spécifique de mélange obtenus pour des mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 élaborés au Haake Rheomix 600 et au RMX® ($\rho=0.8$)

3.2. Système PP(12)/EPDMP 80/20 ($\rho > 1$)

Il s'agit maintenant d'étudier un cas défavorable à savoir la dispersion d'une phase dont la viscoélasticité est supérieure à celle de la matrice. La même composition est choisie et les conditions opératoires dans les deux mélangeurs sont identiques : seuls les rapports de viscosité et d'élasticité sont modifiés dans cette étude.

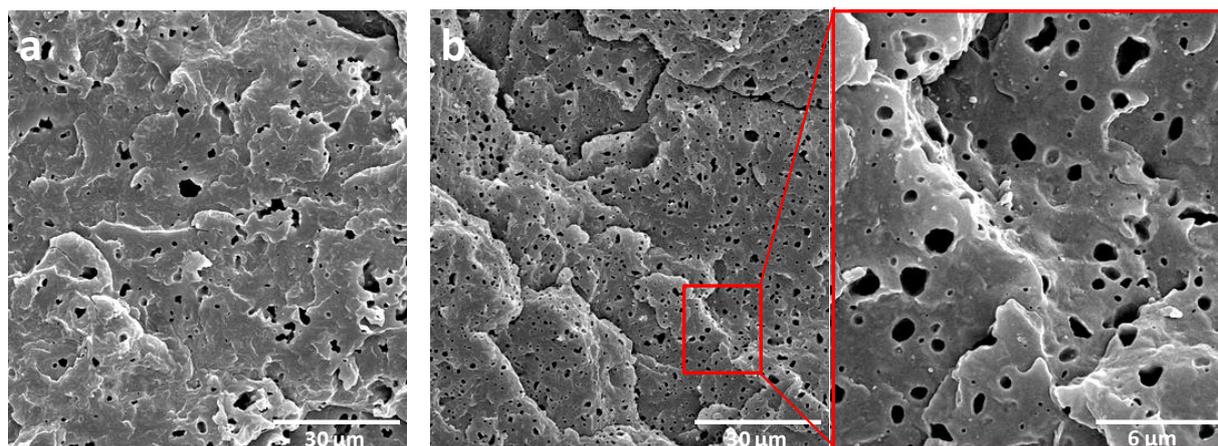


Figure 60 : Micrographies MEB de mélanges PP(12)/EPDM-P 80/20 à énergie spécifique de mélange équivalente : a) Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min, $E_m=210$ J/g) et b) RMX® ($L/D=14$, $n=2 \times 5$, $t=1$ min, $E_m=145$ J/g).

Une impressionnante différence morphologique est observée en Figure 60 : le mélange PP(12)/EPDM-P 80/20 réalisé au Haake avec une énergie spécifique de mélange de 210 J/g présente une phase dispersée hétérogène avec des particules d'EPDM pouvant atteindre 5 μm de diamètre. L'état stationnaire de dispersion n'est pas atteint, même avec une énergie spécifique de mélange de 320 J/g (Figure 61). Le D_v final après 12 minutes de mélange au Haake est de l'ordre de 3 μm , ce qui

indique un mélange dispersif incomplet et hétérogène après un temps effectif de mélange relativement long. Cependant, compte tenu de l'évolution du D_v observée en Figure 61, on peut raisonnablement conclure qu'une morphologie finement dispersée, bien que non obtenue dans la gamme d'énergie de mélange étudiée, pourrait être atteinte pour des énergies spécifiques de mélange plus grandes (i.e. pour des temps de mélange plus longs).

D'autre part, la morphologie de ce même mélange PP(12)/EPDM-P 80/20 obtenu à une énergie spécifique inférieure ($E_m = 145$ J/g) est radicalement différente : une très bonne homogénéité, tant au niveau de la distribution que de la dispersion des nodules d'EPDM est atteinte et le D_v obtenu est divisé par un facteur 4 par rapport à celui obtenu au Haake. De même, l'indice de polydispersité atteint une valeur seuil située autour de 3 (Figure 61b).

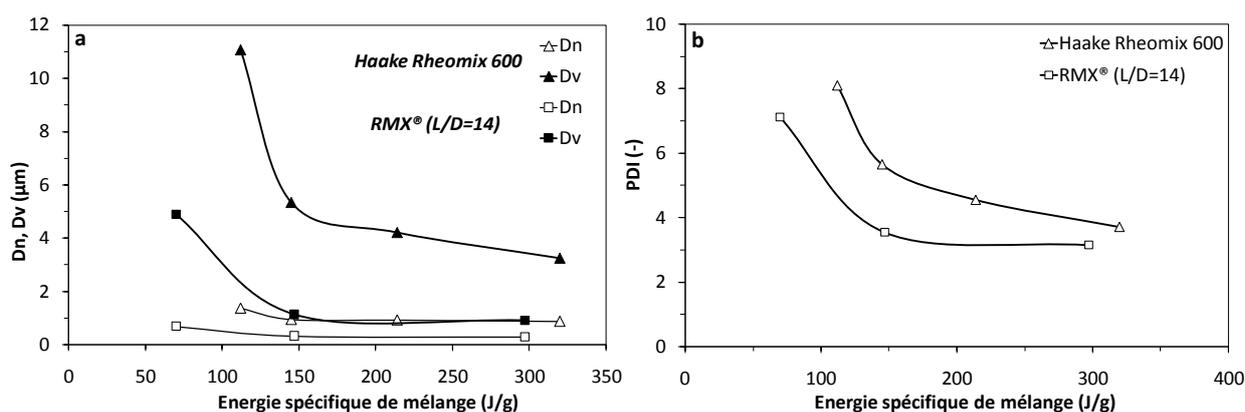


Figure 61 : a) D_n et D_v (μm) et b) Indice de polydispersité (PDI) en fonction de l'énergie spécifique de mélange obtenus pour des mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 élaborés au Haake Rheomix 600 et au RMX® ($p=2$)

Nous avons déjà prouvé l'intérêt d'utiliser un élément de mélange ayant un rapport $L/D = 14$ afin d'obtenir des morphologies finement dispersées, et ceci même pour des rapports de viscosité p défavorables. Le but est ici de montrer les limitations d'un mélangeur interne concernant l'élaboration de ces mélanges à rapport de viscosité défavorable. Il semblerait que les taux de cisaillement (~ 26 s $^{-1}$) générés au sein du mélangeur interne ne soient pas assez importants afin de pouvoir casser les particules viscoélastiques d'EPDM. Les écoulements étant rotationnels, une partie de l'énergie de mélange fournie va servir à la rotation des particules et non à leur rupture, ce qui par définition est inefficace en terme de mélange dispersif. Les travaux de Grace [19] ont également montré que pour un mélange ayant un rapport de viscosité p égal à 2, la valeur du nombre capillaire critique Ca_{crit} nécessaire à la rupture de goutte était 4 à 5 fois supérieure pour des écoulements en cisaillement simple qu'en élongation. Bien entendu ces résultats ont été obtenus pour des fluides newtoniens à l'équilibre, ce qui est peu représentatif des conditions de mélange dynamique de fluides viscoélastiques. Cependant, Milliken et Leal [35] ont montré que les mécanismes à l'origine de la rupture de goutte en écoulement élongationnel 2D pour des fluides à caractère viscoélastique étaient sensiblement les mêmes que pour des fluides newtoniens. Ainsi la viscoélasticité aurait un impact modéré sur la valeur de Ca_{crit} surtout pour des tailles de particules de l'ordre du micromètre.

4. Impact de la concentration de la phase dispersée (EPDM-P)

La fraction d'EPDM-P a été doublée. L'impact du procédé de mise en œuvre et du rapport de viscosité p sur les morphologies de mélanges PP/EPDM-P 60/40 est montrée en Figure 62. A la différence des morphologies précédentes qui présentaient une phase dispersée sous forme de nodules/fibrilles de faible diamètre, une structure plus complexe et caractéristique d'une percolation de la phase EPDM est observée. Ce type de morphologie est tout à fait attendue car, au fur et à mesure, l'augmentation de la concentration de la phase dispersée conduit à la création d'un réseau tridimensionnel provoqué par la coalescence des différents domaines spatialement isolés qui vont progressivement s'interconnecter, donnant lieu à une structure continue.

Bhadane et al. [52,53] ont reporté l'existence d'une phase EPDM complètement continue (i.e. une phase ayant un pourcentage de continuité de 100%) à partir d'une concentration de la phase EPDM de l'ordre de 40 wt%, cette valeur étant indépendante du rapport de viscosité des mélanges PP/EPDM étudiés. Ils ont conclu que l'apparition d'une structure continue était due au grossissement des fibrilles d'EPDM qui se rejoignaient et coalesçaient en différents point de jonction, provoquant la formation d'une phase unique et cohérente par coalescence fibres-fibres.

Une influence du rapport de viscosité p sur la dimension des domaines de phase est néanmoins observée pour des mélanges effectués au Haake (a1 et b1) : la dimension globale des zones correspondant à l'EPDM semble croître avec l'augmentation de p . L'augmentation de la concentration en EPDM-P ainsi que des contraintes visqueuses moins importantes exercées par la matrice sur la phase dispersée lors de l'étape de mélange peuvent expliquer ce phénomène : il semblerait que le mécanisme de coalescence soit ici prépondérant vis-à-vis de la rupture de goutte, conduisant à un grossissement de la phase minoritaire.

Le résultat le plus surprenant provient de l'observation des morphologies de ces mêmes mélanges (a2 et b2) élaborés au RMX® ($L/D=14$, $n=2 \times 5$) à énergie spécifique de mélange équivalente. Les domaines correspondant à la phase EPDM-P sont significativement réduits lors du mélange dans le RMX® alors que la continuité de la structure semble préservée. De plus, l'impact du rapport de viscosité p est ici inexistant : les zones correspondant à la phase minoritaire ne grossissent pas par coalescence avec l'augmentation de p , comme observé précédemment dans le Haake.

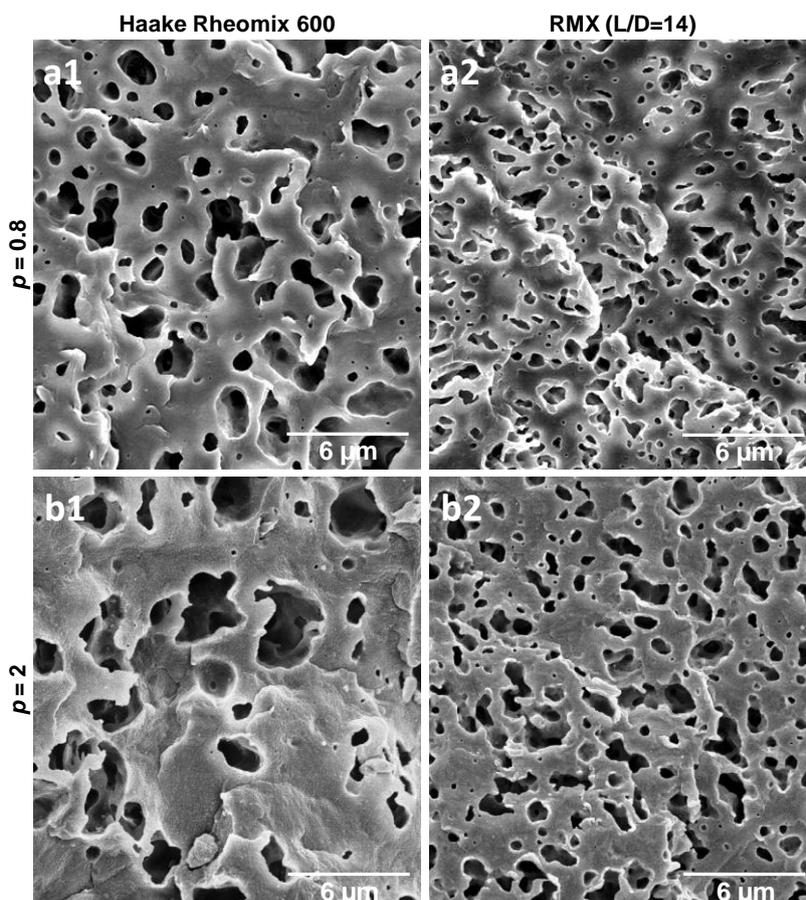


Figure 62 : Micrographies MEB (x5000) de mélanges : a) PP(2)/EPDM-P 60/40 ($p=0.8$), (a1) Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min, $E_m=405$ J/g), (a2) RMX® (L/D=14, $n=2 \times 5$, $t=1$ min, $E_m=408$ J/g) et b) PP(12)/EPDM-P 60/40 ($p=2$), (b1) Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min, $E_m=260$ J/g), (b2) RMX® (L/D=14, $n=2 \times 5$, $t=1$ min, $E_m=272$ J/g).

Des mesures du pourcentage de continuité par extraction sélective de la phase EPDM-P avec du THF ont été effectués et les résultats sont indiqués dans le Tableau 8. Des pourcentages de continuité de la phase EPDM-P plus faibles sont observés pour les mélanges réalisés au RMX®, indépendamment du rapport de viscosité p . Ces données seraient cohérentes avec les morphologies observées où une structure percolée majoritaire semble coexister avec des fibrilles et/ou des nodules isolés. Ces derniers ne participent pas au réseau tridimensionnel, diminuant ainsi les pourcentages de continuité.

| Mélangeur | Continuité de la phase EPDM (%) | |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | $p = 0.8$ | $p = 2$ |
| Haake ($v=50$ rpm, $t=6$ min) | 80.5 ± 4.3 | 82.3 ± 3.7 |
| RMX® (L/D=14, $n=2 \times 5$) | 60.2 ± 3.5 | 68.6 ± 2.9 |

Tableau 8 : Pourcentages de continuité de la phase EPDM-P obtenus après extraction sélective au THF pour des mélanges PP/EPDM-P 60/40 - Comparaison entre le Haake Rheomix 600 et le RMX®.

Les données caractéristiques (D_n , D_v , PDI) obtenus après analyse dimensionnelle de ces morphologies sont résumées dans le Tableau 9. Pour le bien de cette étude, il est important de préciser que, compte tenu de la percolation de la phase EPDM-P, les diamètres moyens ont été calculés à partir de mesure de surface (2D) en considérant une forme circulaire des zones d'EPDM-P, ce qui n'est évidemment pas le cas étant donnée la structure complexe et tridimensionnelle de la phase dispersée. Ainsi les diamètres D_n et D_v reportés permettent juste de comparer la taille moyenne des zones correspondant à la phase EPDM-P.

Ces derniers sont systématiquement plus grands (à procédé de mélange identique) lorsque l'on augmente la fraction volumique de la phase dispersée, ce qui est parfaitement cohérent avec le phénomène de coalescence expliqué plus tôt. La comparaison des deux procédés de mélange permet de constater que le D_v est divisé par un facteur 1.5 et 2.5 pour rapport de viscosité p de 0.8 et 2 respectivement et indifféremment de la concentration en EPDM-P. Ce résultat est cohérent avec les mesures de continuité obtenues. La présence de zones dispersées de plus faibles diamètres et ne participant pas à la structure percolée diminuent le D_v .

| PP/EPDM-P (wt/wt%) | Rapport de viscosité p (η_{EPDM}/η_{PP}) | D_n (μm), D_v (μm), PDI | Haake ($v=50\text{rpm}$, $t=6\text{min}$) | RMX® ($\varnothing=2\text{mm}$, $n=2x5$) |
|-----------------------|--|--|---|--|
| 80/20 | 0.8 | D_n | 0.5 | 0.29 |
| | | D_v | 1.31 | 0.71 |
| | | PDI | 2.61 | 2.45 |
| | 2 | D_n | 0.88 | 0.38 |
| | | D_v | 2.65 | 1.03 |
| | | PDI | 3.02 | 2.71 |
| 60/40 | 0.8 | D_n | 0.68 | 0.42 |
| | | D_v | 1.88 | 1.06 |
| | | PDI | 2.81 | 2.50 |
| | 2 | D_n | 1.32 | 0.63 |
| | | D_v | 3.35 | 1.39 |
| | | PDI | 2.55 | 2.21 |

Tableau 9 : Diamètres moyens en nombre et en volume D_n et D_v et indice de polydispersité (PDI) pour des mélanges PP/EPDM-P 80/20 et 60/40 ayant des rapports de viscosité p différents – Impact des écoulements élongationnels générés dans le RMX®.

Ces résultats montrent encore la très bonne efficacité dispersive permise par le RMX® et ceci même pour des fractions volumiques de la phase dispersée plus importantes. Cette tendance observée permet également de soulever une question importante : les écoulements élongationnels générés dans le RMX® peuvent-ils avoir un impact sur le développement de la (co)-continuité ? Cette question sera entièrement discutée dans le Chapitre 4.

5. Comportement rhéologique des mélanges PP/EPDM 80/20 et 60/40

5.1. Mélanges PP/EPDM 80/20

5.1.1. Lien entre l'aire interfaciale et l'élasticité

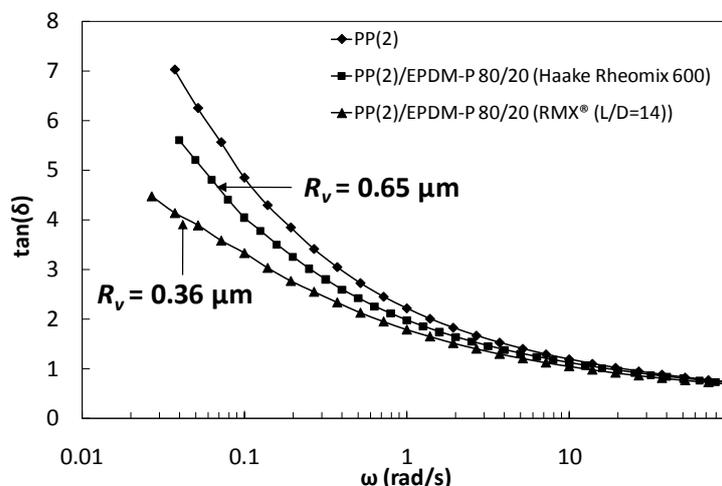


Figure 63 : Tan(δ) à 200°C en fonction de la fréquence pour le PP pur et les mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 élaborés au Haake ($v=50$ rpm, $t=6$ min) et au RMX® ($L/D=14$, $n=2 \times 5$) à énergie spécifique de mélange équivalente ($E_m \approx 400$ J/g).

L'évolution du $\tan(\delta)$ pour les mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 élaborés au Haake Rheomix 600 et au RMX® ($L/D = 14$) à énergie de mélange équivalente est représentée en Figure 63. Les morphologies correspondantes à ces deux mélanges ont été présentées en Figure 57 et leurs D_v respectifs sont reportés dans le Tableau 9.

Les valeurs de $\tan(\delta)$ à basse fréquence obtenues pour un mélange PP(2)/EPDM-P 80/20 effectué au RMX® sont plus basses comparées à celles obtenues au Haake Rheomix 600. Ces valeurs de $\tan(\delta)$ peuvent être corrélées aux morphologies obtenues pour ces mélanges. Généralement, la relaxation liée à l'interface permet de mieux de comprendre ce phénomène : cette dernière dépend de la morphologie finale de la phase dispersée et donc de l'aire interfaciale générée par cette dispersion qui va contribuer à la réponse élastique G' du mélange immiscible à basse fréquence [54]. Ainsi, un mélange finement dispersé présentant une morphologie nodulaire va posséder une plus grande aire interfaciale et par conséquent va montrer un plus grand excès d'élasticité comparé à un mélange ayant la même composition mais présentant un certain degré d'interconnectivité au niveau de sa morphologie [55]. Dans notre cas, un mélange élaboré au RMX® va avoir un excès d'élasticité provoqué par la meilleure dispersion de la phase EPDM qui va augmenter l'aire interfaciale et de ce fait augmenter le module élastique G' à basse fréquence et donc diminuer le $\tan(\delta)$.

5.1.2. Modèle de Palierne

Pour une faible concentration de la phase dispersée, il est possible de corrélérer directement le comportement viscoélastique d'un mélange de polymère immiscible à la taille et à la distribution des inclusions viscoélastiques constituant la phase dispersée. Lors de faibles déformations, ces inclusions sont déformées autour de leur position provoquant l'apparition d'un temps de relaxation caractéristique et donc d'une contribution supplémentaire à l'élasticité de la matrice [56,57]. Ce type de comportement a parfaitement été décrit par le modèle de Palierne [58,59] qui permet de relier la rhéologie d'un système dispersé à sa tension interfaciale et à la taille finale des gouttes ainsi qu'à leur distribution. Ce modèle originellement développé pour des émulsions viscoélastiques a été adapté aux mélanges de polymères immiscibles par Graebling et al. [60] et permet de modéliser le comportement de matériaux viscoélastiques incompressibles au sein desquels la tension interfaciale donne lieu à un excès d'élasticité due à la variation d'aire interfaciale sous cisaillement. Le module complexe G^* du mélange s'écrit alors :

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \cdot \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad (22)$$

avec :

$$H_i(\omega) = \frac{\frac{4\sigma}{R_i} [2G_m^* + 5G_i^*(\omega)] + [G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]}{\frac{40\sigma}{R_i} [G_m^*(\omega) + G_i^*(\omega)] + [2G_i^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]} \quad (23)$$

où : G_b^* , G_m^* et G_i^* sont les modules complexes du mélange, de la matrice et de la phase dispersée, respectivement.

ϕ_i est la fraction volumique correspondant à la phase dispersée de rayon R_i

R_i correspond au rayon des inclusions

σ est la tension interfaciale.

Cette distribution de taille des inclusions (R_i , ϕ_i) peut être remplacée dans notre cas par un rayon moyen en volume R_v déterminé expérimentalement par analyse d'image et par la fraction volumique totale de la phase dispersée ϕ . Le modèle simplifié s'écrit alors :

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \cdot \frac{1 + 3\phi H_v(\omega)}{1 - 2\phi H_v(\omega)} \quad (24)$$

Une modélisation du comportement viscoélastique d'un mélange PP(2)/EPDM-P 80/20 a été effectuée et comparée avec les résultats expérimentaux obtenus au Haake Rheomix 600 et au RMX® (Figure 64). Les paramètres choisis pour le modèle de Palierne sont $\sigma = 0.3$ mN/m et $Rv = Dv/2$.

Une excellente corrélation est obtenue entre nos données expérimentales et le modèle de Palierne. Toutefois, la différence de tailles de particules d'EPDM obtenue par analyse d'images

($DV_{Haake} = 1.35 \mu\text{m}$ et $DV_{RMX} = 0.7 \mu\text{m}$) a une incidence très faible sur le G' obtenu à l'aide du modèle de Palierne (trait plein bleu). Cependant on observe expérimentalement une élasticité supérieure à basse fréquence cohérente avec l'augmentation d'aire interfaciale.

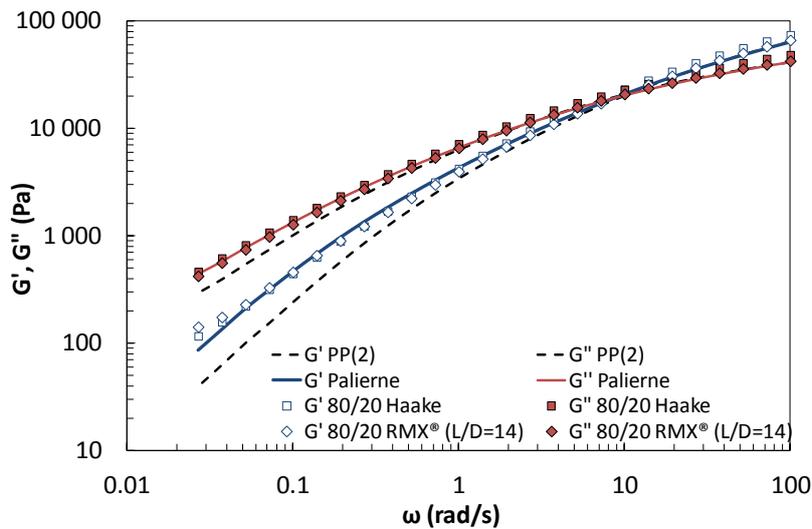


Figure 64 : Propriétés viscoélastiques (G' , G'') de mélanges PP(2)/EPDM-P 80/20 en fonction du procédé de mélange. Résultats expérimentaux (symboles) et modèle de Palierne (traits pleins).

5.2. Mélanges PP/EPDM 60/40

Lors de l'augmentation de concentration de la phase EPDM, le modèle de Palierne ne permet plus de modéliser correctement les propriétés viscoélastiques de mélange PP(2)/EPDM-P 60/40 (Figure 65). En effet, ce modèle originellement conçu pour décrire le comportement de sphères viscoélastiques isolées, n'est pas adapté pour décrire le comportement rhéologique de mélanges présentant une structure co-continue. Un modèle plus adapté à la description du comportement rhéologique de morphologies continues est celui proposé par Doi et Ohta [61], étendu par la suite par Lee et Park [62].

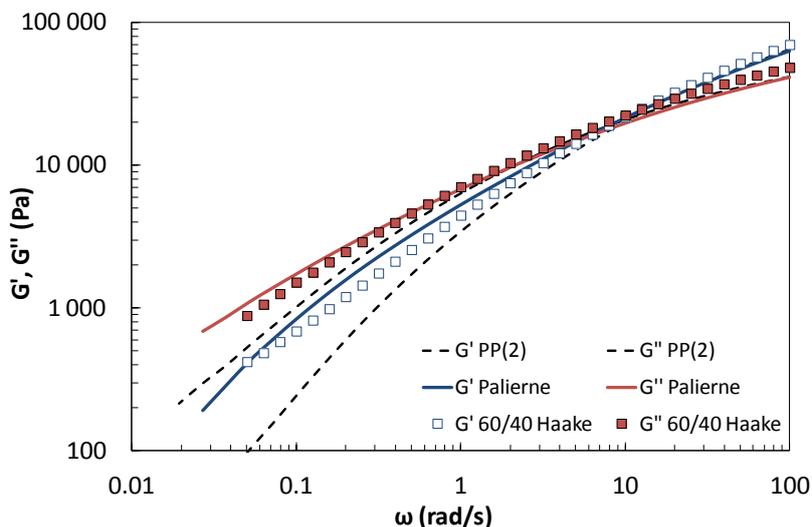


Figure 65 : Propriétés viscoélastiques (G' , G'') de mélanges PP(2)/EPDM-P 60/40 : Résultats expérimentaux (symboles) et modèle de Palierne (traits pleins).

Ce modèle permet de prendre ne compte une morphologie co-continue dans une large gamme de composition ainsi que des mécanismes de déformation, rupture et coalescence. Il propose l'existence d'une structure définie par une aire interfaciale Q et un vecteur d'anisotropie q_{ij} . D'après ce modèle ces deux paramètres s'équilibrent à cause de la compétition entre les écoulements générés lors du mélange et la tension interfaciale. Pour des écoulements typiquement observées en rhéométrie dynamique, on obtient :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left[1 + \frac{6(G_b^* - G_m^*)}{10(G_b^* + G_m^*)} \right] + G_{int}^* \quad (25)$$

où : $G_{int}^* = -\sigma \cdot q_{ij}$ est l'excès de contraintes liée à l'anisotropie et à l'interface.

Castro et al. [63] ont récemment développé un modèle empirique basé sur celui de Lee et Park. La principale hypothèse développée par ce modèle est que l'élasticité d'un mélange de polymère immiscible est due aux deux composants ainsi qu'à l'existence d'une tension interfaciale σ qui, combinée à l'aire interfaciale Q par unité de volume définissent une contribution élastique supplémentaire. Le module d'un tel mélange G'_b peut alors s'écrire comme la somme d'une composante ayant une tension interfaciale nulle $G'(\omega, 0)$ et de la contribution liée à l'aire interfaciale $G'(\omega, \sigma)$:

$$G'_b = G'(\omega, 0) + G'(\omega, \sigma) \quad (26)$$

Le premier terme peut être approximé à partir du modèle de Kerner [64], bien qu'il soit dans le cas présent étendu à des particules non sphériques. Le second terme peut être simplement défini par :

$$G'(\omega, \sigma) = k \cdot \sigma \cdot Q \quad (27)$$

où : k est une constante sans dimension

σ est la tension interfaciale (mN/m)

Q est l'aire interfaciale

L'aire interfaciale générée est fortement liée à la manière dont le mélange a été effectué et à la compétition entre la coalescence et la fragmentation de la phase dispersée. Dans notre cas, nous pouvons raisonnablement considérer que $Q_{RMX} > Q_{Haake}$ (cf. Figure 62). Cette augmentation d'aire interfaciale est toutefois compensée par la très faible tension interfaciale pour le système PP/EPDM ($\sigma = 0.3$ mN/m). Ainsi, pour une même composition, la différence morphologique obtenue entre les deux procédés devrait se traduire par une différence en terme de comportement viscoélastique. Toutefois, nous devons rester prudent avec cette dernière supposition et prendre en considération le fait que la mesure rhéologique puisse altérer les morphologies observées (grossissement de la phase dispersée par coalescence sous cisaillement).

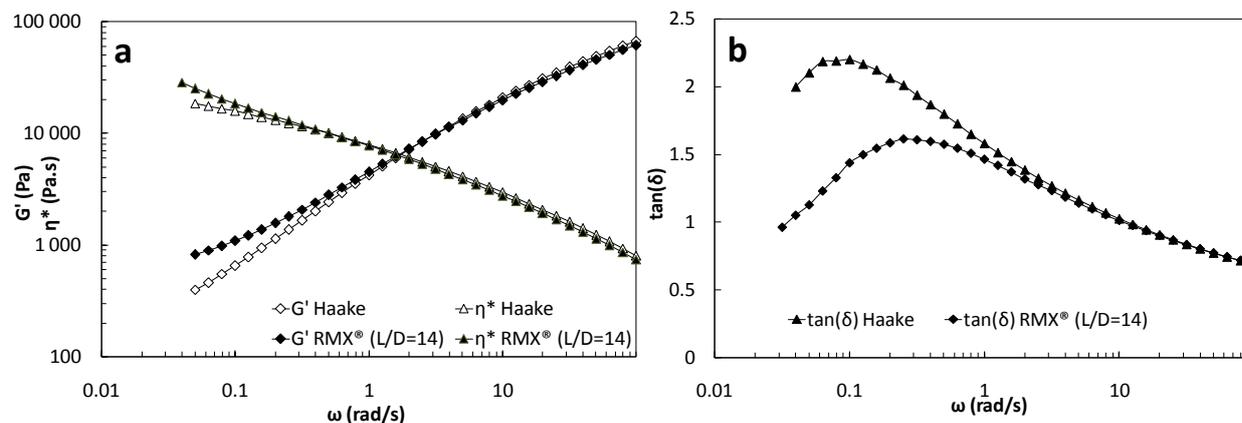


Figure 66 : Comportement rhéologique ($T=200^\circ\text{C}$, $\gamma=3\%$) de mélanges PP(2)/EPDM-P 60/40 ($p=0.8$) : a) G' et η^* en fonction de la fréquence et b) $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence.

Le comportement rhéologique de mélanges PP(2)/EPDM-P 60/40 est indiqué en Figure 66. Des valeurs supérieures du module élastique G' sont obtenues à basse fréquence pour le mélange effectué au RMX®, ce qui semble en accord avec l'augmentation d'aire interfaciale observée. Cette dernière provoque une contribution plus grande à l'élasticité globale du mélange. Il est nécessaire également de discuter d'une possible auto-réticulation de la phase EPDM sous cisaillement due en partie aux auto-échauffements importants générés dans le RMX® (cf. *Chapitre 2*). Au moins deux arguments permettent de rejeter cette hypothèse :

- les extractions avec du THF suivies de l'observation au MEB ont montré des zones correspondant à la phase EPDM parfaitement extraites. Les taux d'insolubles évalués également par extraction ne dépassent pas les 10%.
- Avec la géométrie $L/D = 14$, la température finale mesurée est de 235°C et le temps de mélange effectif est de l'ordre d'une minute. Dans ces conditions aucune évolution significative du module élastique de l'EPDM lié à une possible auto-réticulation n'a été observée.

Plusieurs auteurs [57,65] ont montré que le module élastique G' de mélanges de polymères (miscibles et immiscibles) suivait une loi de puissance dans la zone terminale. Les domaines constituant la morphologie continue ayant différentes longueurs caractéristiques, il en résulte une distribution de temps de relaxation et un comportement de type gel. Vinckier et Laun [66] ont suivi par rhéométrie dynamique la séparation de phases de mélanges miscibles PαMSAN/PMMA et leur évolution dimensionnelle au cours du temps. Ils ont montré que pour des morphologies co-continues, le module élastique décroissait au cours du temps suivant ainsi le phénomène de grossissement de ces morphologies. Ils ont considéré les structures co-continues comme un réseau disposant d'un certain nombre de points de jonction, ces derniers diminuant avec le grossissement des phases et conduisant à la formation de larges domaines. La relaxation des domaines coalescés se produit alors pour des fréquences très basses et par conséquent le module élastique G' diminue.

La même tendance est observée pour des mélanges PP(12)/EPDM-P 60/40 ayant un rapport de viscosité plus élevé ($\rho > 2$). L'impact du procédé de mélange sur la morphologie observée était encore plus flagrant (Figure 67). Un plateau à basse fréquence beaucoup plus élevé est observé pour le mélange effectué au RMX® indiquant là encore le rôle moteur de l'aire interfaciale sur le comportement rhéologique de morphologies (co)-continues.

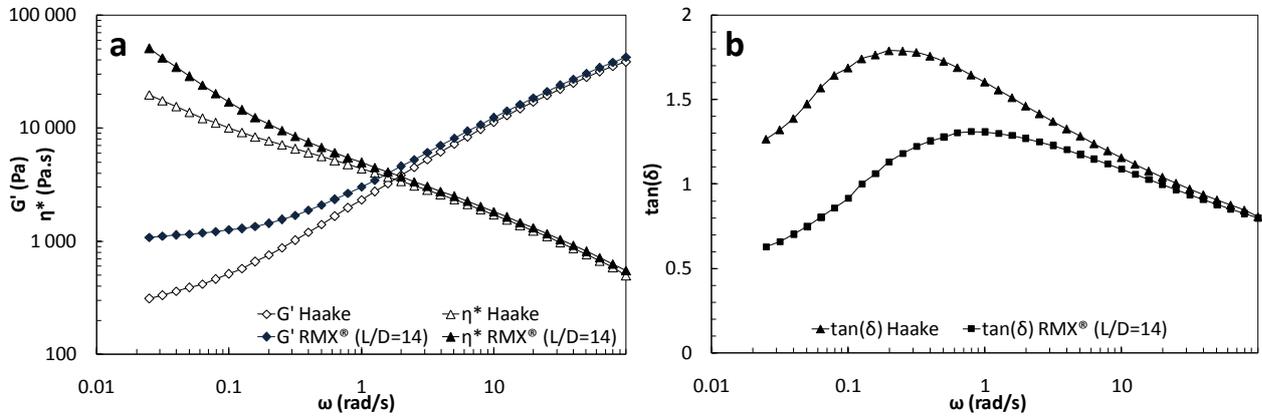


Figure 67 : Comportement rhéologique ($T=200^\circ\text{C}$, $\gamma=3\%$) de mélanges PP(12)/EPDM-P 60/40 ($\rho=2$) : a) G' et η^* en fonction de la fréquence et b) $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence.

CONCLUSIONS

Des mélanges thermoplastiques élastomères (TPE) à base de PP et d'EPDM ont été préparés dans deux mélangeurs différents : un mélangeur interne (Haake Rheomix 600) privilégiant les écoulements en cisaillement et un mélangeur récemment développé dans notre laboratoire (RMX®). Les principales spécificités de ce mélangeur incluent la promotion d'écoulements élongationnels au niveau de zones convergentes/divergentes, l'étanchéité aux gaz et aux liquides et la possibilité d'injecter la matière dans un moule thermorégulé directement l'issue de l'étape de mélangeage.

Une évaluation quantitative de l'efficacité dispersive du mélangeur à travers l'analyse d'images MEB a été effectuée sur des mélanges PP/EPDM-P 80/20 présentant une morphologie dispersée. Les résultats ont clairement mis en évidence l'impact du rapport L/D de l'élément de mélange avec des diamètres D_n et D_v plus faibles obtenus pour un rapport L/D de 14. Cette géométrie permet d'atteindre des morphologies stationnaires finement dispersées pour des rapports de viscosité p supérieurs à 1 et pour des temps d'opération réduits, i.e. des énergies de mélanges plus faibles.

Les résultats obtenus avec cette géométrie ont été comparés à énergie spécifique de mélange équivalente à ceux obtenus au Haake Rheomix 600 : La qualité du mélange dispersif est significativement améliorée avec le RMX® surtout pour les mélanges ayant un fort rapport de viscosité ($p > 1$) avec une taille moyenne des particules d'EPDM divisée par un facteur 4.

La même tendance a été observée pour des mélanges PP/EPDM-P 60/40 ayant une morphologie co-continue. Une augmentation de l'aire interfaciale est observée pour les mélanges élaborés au RMX® et ceci indépendamment de p , ainsi qu'une diminution du pourcentage de continuité.

Les propriétés viscoélastiques de ces mélanges immiscibles ont été reliées aux modèles rhéologiques existants : le modèle de Palierne décrit parfaitement le comportement rhéologique de morphologies dispersées mais aucun impact significatif du procédé n'est observé sur le comportement viscoélastique à basse fréquence. Ceci peut être attribué à la très faible tension interfaciale du système qui provoque des temps de relaxation de forme des particules d'EPDM très longs et donc difficilement observable sur la plage de fréquence analysée. Le modèle de Palierne échoue dans la description du comportement élastique de mélanges présentant une percolation de la phase dispersée. De plus, la plus grande élasticité à basse fréquence observée pour des mélanges élaborés au RMX® peut être attribuée à la plus grande aire interfaciale générée.

Pour la suite, l'impact des écoulements élongationnels sur la (co)-continuité et le développement de morphologie de mélanges PP/EPDM sera étudiée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. L.A. Utracki, *Commercial Polymer Blends*, Chapman & Hall, London (1998).
2. S. Wu, *Polymer*, **26(12)**, 1855 (1985).
3. A. Monticciolo, P. Cassagnau, and A. Michel, *Polym. Eng. Sci.*, **38(11)**, 1882 (1998).
4. C. David, M. Trojan, R. Jacobs, and M. Piens, *Polymer*, **32(3)**, 510 (1991).
5. M.R. Kamal, H. Garmabi, S. Hozhabr, and L. Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, **35(1)**, 41 (1995).
6. J. Li, P.L. Ma, and B.D. Favis, *Macromolecules*, **35(6)**, 2005 (2002).
7. I.S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28(12)**, 796 (1988).
8. R.C. Willemse, E.J.J. Ramaker, J. Van Dam, and A. Posthuma de Boer, *Polymer*, **40(24)**, 6651 (1999).
9. T.S. Omonov, C. Harrats, P. Moldenaers, and G. Groeninckx, *Polymer*, **48(20)**, 5917 (2007).
10. H. Veenstra, B.J.J. Van Lent, J. Van Dam, and A. Posthuma De Boer, *Polymer*, **40(24)**, 6661 (1999).
11. Z. Bartczak, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer*, **40(9)**, 2331 (1999).
12. J.Z. Liang and R.K.Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77(2)**, 409 (2000).
13. A. Van Der Wal, R. Nijhof, and R.J. Gaymans, *Polymer*, **40(22)**, 6031 (1999).
14. A. Van Der Wal, A.J.J. Verheul, and R.J. Gaymans, *Polymer*, **40(22)**, 6057 (1999).
15. B.D. Favis, "Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends", in *Polymer Blends Volume 1: Formulation* D.R. Paul and C.B. Bucknall, Eds., Wiley, New-York (2000)
16. G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **834(138)**, 41 (1932).
17. G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **858(146)**, 501 (1934).
18. I. Manas-Zloczower, *Mixing and Compounding of Polymers : Theory and Practice*, 2nd ed., Hanser, Munich (2009).
19. H.P. Grace, *Chem. Eng. Commun.*, **14(3-6)**, 225 (1982).
20. Y.W. Stegeman, Time dependent behavior of droplets in elongational flows, Ph. D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven (2002)
21. S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **150(870)**, 322 (1935).
22. R.A. De Bruijn, Ph. D. Thesis, University of Eindhoven (1989)
23. F.D. Rumscheidt and S.G. Mason, *Journal of Colloid Science*, **16(3)**, 238 (1961).
24. K.M.B. Jansen, W.G.M. Agterof, and J. Mellema, *J. Rheol.*, **45(1)**, 227 (2001).
25. L.A. Utracki and Z.H. Shi, *Polym. Eng. Sci.*, **32(24)**, (1992).
26. U. Sundararaj and C.W. Macosko, *Macromolecules*, **28(8)**, 2647 (1995).
27. B.D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39(2)**, 285 (1990).
28. B.D. Favis and J.P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27(21)**, 1591 (1987).
29. C.E. Scott and C.W. Macosko, *Polymer*, **36(3)**, 461 (1995).
30. H. Van Oene, *J. Colloid Interface Sci.*, **40(3)**, 448 (1972).
31. T. Cherdhirankorn, W. Lerdwijitjarud, A. Sirivat, and R.G. Larson, *Rheol. Acta*, **43(3)**, 246 (2004).
32. W. Lerdwijitjarud, A. Sirivat, and R.G. Larson, *J. Rheol.*, **48(4)**, 843 (2004).
33. I. Delaby, B. Ernst, Y. Germain, and R. Muller, *J. Rheol.*, **38(6)**, 1705 (1994).
34. I. Delaby, B. Ernst, and R. Muller, *Rheol. Acta*, **34(6)**, 525 (1995).
35. W.J. Milliken and L.G. Leal, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **40(3)**, 355 (1991).
36. P.H.M. Elemans, H.L. Bos, J.M.H. Janssen, and H.E.H. Meijer, *Chem. Eng. Sci.*, **48(2)**, 267 (1993).
37. M. Maric and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **41(1)**, 118 (2001).
38. M. Meller, A. Luciani, and J.A.E. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **42(3)**, 634 (2002).
39. M. Meller, A. Luciani, A. Sarioglu, and J.A.E. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **42(3)**, 611 (2002).
40. A. Luciani and L.A. Utracki, *Int. Polym. Proc.*, **11(4)**, 299 (1996).
41. L.A. Utracki, A. Luciani, and D. Bourry, (2003).
42. M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A. Utracki, M. Sepehr, J. Li, and Y. Simard, *Polym. Eng. Sci.*, **46(8)**, 1040 (2006).
43. D. Bourry, F. Godbille, R.E. Khayat, A. Luciani, J. Picot, and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **39(6)**, 1072 (1999).
44. M. Bousmina, A. Ait-Kadi, and J.B. Faisant, *J. Rheol.*, **43(2)**, 415 (1999).
45. W.P. Cox and E.H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28(118)**, 619 (1958).
46. O. Chung and A.Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **70(5)**, 781 (1997).
47. D. Bourry and B.D. Favis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36(11)**, 1889 (1998).
48. G. Martin, C. Barres, P. Sonntag, N. Garois, and P. Cassagnau, *Eur. Polym. J.*, **45(11)**, 3257 (2009).
49. J.J. Elmendorp, Ph. D. Thesis, University of Delft (1986)
50. M. Bouquey, C. Loux, R. Muller, and G. Bouchet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119(1)**, 482 (2011).
51. F.N. Cogswell, *Polym. Eng. Sci.*, **12(1)**, 64 (1972).
52. P.A. Bhadane, M.F. Champagne, M.A. Huneault, F. Tofan, and B.D. Favis, *Polymer*, **47(8)**, 2760 (2006).

53. P.A. Bhadane, M.F. Champagne, M.A. Huneault, F. Tofan, and B.D. Favis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44(14)**, 1919 (2006).
54. C.L. Tucker III and P. Moldenaers, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **34**, 177 (2002).
55. S. Shahbikian, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M.D. Ellul, H.P. Nadella, J. Cheng, and P. Shirodkar, *Polym. Eng. Sci.*, **51(11)**, 2314 (2011).
56. C. Friedrich, W. Gleinser, E. Korat, D. Maier, and J. Weese, *J. Rheol.*, **39**, 1411 (1995).
57. C. Weis, J. Leukel, K. Borkenstein, D. Maier, W. Gronski, C. Friedrich, and J. Honerkamp, *Polym. Bull.*, **40(2)**, 235 (1998).
58. J.F. Paliarne, *Rheol. Acta*, **29(3)**, 204 (1990).
59. J.F. Paliarne, *Rheol. Acta*, **30(5)**, 497 (1991).
60. D. Graebing, R. Muller, and J.F. Paliarne, *Macromolecules*, **26(2)**, 320 (1993).
61. M. Doi and T. Ohta, *J. Chem. Phys.*, **95(2)**, 1242 (1991).
62. H.M. Lee and O.O. Park, *J. Rheol.*, **38(5)**, 1405 (1994).
63. M. Castro, C. Carrot, and F. Prochazka, *Polymer*, **45(12)**, 4095 (2004).
64. E.H. Kerner, *Proc. Phys. Soc. Sec. B*, **69(8)**, 808 (1956).
65. S. Mani, M. Malone, and W. HH, *J. Rheol.*, **36(8)**, 1625 (1992).
66. I. Vinckier and H.M. Laun, *Rheol. Acta*, **38(4)**, 274 (1999).

**IV. CHAPITRE 4 : IMPACT DES ECOULEMENTS
ELONGATIONNELS SUR LE DEVELOPPEMENT DE
LA (CO)-CONTINUE DE MELANGES PP/EPDM**

INTRODUCTION

Les morphologies co-continues suscitent un intérêt croissant dans la mesure où elles présentent une combinaison intéressante des propriétés des deux polymères impliqués. Par exemple, une morphologie co-continue permet une contribution maximale du module d'Young de chaque polymère [1]. De par sa structure tridimensionnelle, elle peut également constituer le chemin de percolation d'un réseau de particules conductrices [2].

Aussi, pour tirer avantage de cette morphologie particulière, il est indispensable de comprendre et de maîtriser les conditions permettant d'aboutir à cette structure et plus particulièrement les conditions pour maintenir sa stabilité. L'établissement de ces morphologies va dépendre de nombreux paramètres [3] dont les principaux sont listés ci-dessous :

- La nature des phases en présence (viscoélasticité, masses molaires)
- La composition du mélange
- La nature de l'interface (tension interfaciale, présence ou non d'agent compatibilisant)
- les conditions opératoires lors de la mise en œuvre (température, nature des écoulements générés dans le procédé, taux de déformation en cisaillement et en élongation, temps de mélange)

La première partie de ce chapitre présente un état de l'art des recherches effectuées sur les morphologies (co)-continues. Après une définition de la co-continuité, nous verrons les différentes techniques de caractérisation (microscopie, extraction par solvant, rhéologie) permettant de déterminer la plage de composition où une morphologie co-continue existe ainsi que les différents modèles rhéologiques développés au cours de ces 30 dernières années permettant de prédire l'existence de ces morphologies particulières. Enfin, nous verrons quels sont les paramètres-clés liés au développement de ces structures tridimensionnelles au cours de l'étape de mélange.

Une seconde partie présentera les principaux résultats expérimentaux concernant l'influence des écoulements élongationnels générés dans le RMX® sur le développement de la continuité d'une phase EPDM au sein d'une matrice PP. Pour cela, des mesures d'extraction par solvant ont été effectuées sur toute la gamme de composition de mélanges PP/EPDM élaborés au RMX®. La détermination des indices (ou pourcentages) de continuité ainsi que l'examen des morphologies par MEB ont été effectués et comparés aux résultats obtenus pour des mélanges réalisés au Haake. Des mesures de détection rhéologique de la (co)-continuité basées sur deux approches ont permis de confirmer l'intervalle de co-continuité obtenu dans le RMX®. Enfin, une corrélation entre nos résultats expérimentaux et les principaux modèles rhéologiques existants permettant de prédire l'inversion de phase a été effectuée.

I. ETAT DE L'ART

1. Définition de la co-continuité

La notion de co-continuité peut être interprétée de deux façons différentes [4]:

- la première définition considère une structure co-continue idéale caractérisée par la coexistence de deux phases continues au sein d'un même volume et à la même échelle, ce qui signifie que chacune des deux phases présente une structure tridimensionnelle. Ainsi, dans une structure co-continue, chaque phase possède sa propre organisation en tant que constituant d'un réseau interpénétré. De ce fait, les morphologies co-continues sont souvent décrites sous l'appellation de réseaux de polymères interpénétrés (*Interpenetrating Polymer Networks - IPN*). Selon Gergen et al. [5], dans un mélange binaire co-continu, la surface de chaque phase est une réplique exacte de l'autre, chaque phase se trouve donc en contact avec une réplique parfaitement complémentaire (Figure 68).

Ces structures co-continues peuvent être formées autour d'un certain intervalle de fractions volumiques que l'on définit comme l'*intervalle de co-continuité*. Cet intervalle peut être large ou bien très étroit selon les mélanges et est centré autour d'une composition critique ϕ_{IP} , où a lieu l'*inversion de phase*. De nombreux modèles ont été développés pour prédire ce point d'inversion de phase et seront détaillés par la suite.

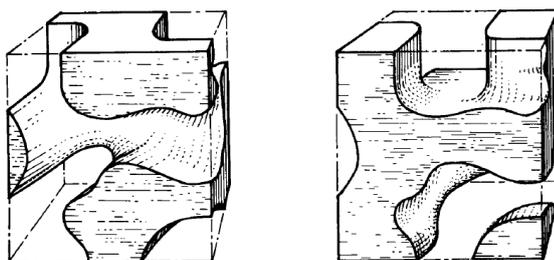


Figure 68 : Représentation selon Bergen des structures antitropiques des phases d'un mélange binaire co-continu. D'après [4].

- La deuxième définition est basée sur la théorie de la percolation et considère que les structures obtenus à l'issue du mélange sont en fait une coexistence de différents types de structures plutôt qu'un réseau interpénétré idéal. Selon Lyngaae-Jorgensen et Utracki [6-8], une structure co-continue est une structure dans laquelle au moins une partie de chaque phase forme une structure cohérente et continue dans tout le volume, ce qui implique qu'une certaine fraction volumique peut être présente sous forme dispersée, cette dernière ne participant pas au réseau. Ainsi la fraction volumique critique ϕ_c (ou seuil de percolation) correspond à la fraction volumique de phase dispersée dans une phase continue au-delà de laquelle il y a percolation c'est-à-dire la formation de deux phases continues. L'indice de

continuité ϕ_i représente la fraction volumique d'une phase qui participe réellement à l'établissement d'une structure continue (Figure 69).

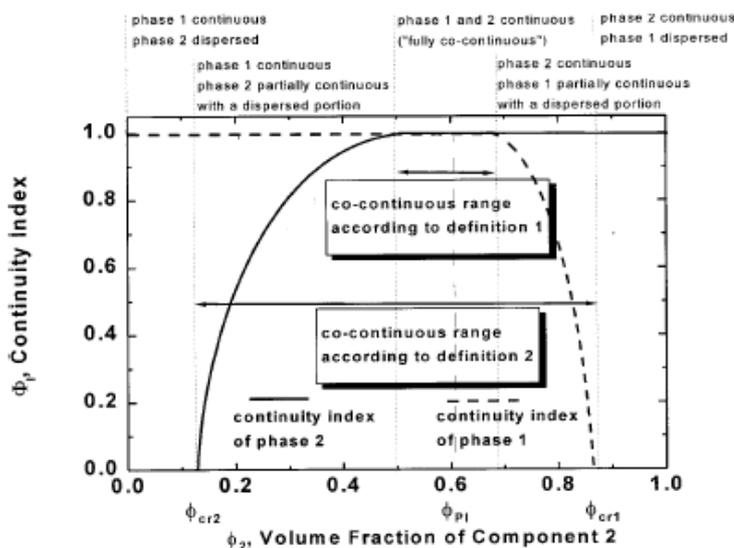


Figure 69 : Représentation des intervalles de co-continuité selon la définition 1 et 2. D'après [7].

2. Méthodes permettant la détection de morphologies co-continues

2.1. L'EXTRACTION PAR SOLVANT

Les expériences d'extraction par solvant permettent de retirer sélectivement une des phases du mélange sans altérer la morphologie et la stabilité de la phase restante, i.e. le solvant choisi doit parfaitement dissoudre une des phases et être inerte vis-à-vis de la phase restante. On peut ainsi évaluer à la fois qualitativement et quantitativement la continuité de la phase extraite. Par exemple, si après extraction d'une phase A majoritaire ($\phi_A > 0.5$), l'échantillon est toujours cohésif (i.e. non détruit sous l'effet du solvant), on peut conclure que la phase B est continue. La composition maximum de la phase A où l'échantillon est toujours stable après extraction représente une des bornes de l'intervalle de co-continuité. Au-delà de cette composition, l'échantillon se délite, il y a *inversion de phase*.

Quantitativement, l'évaluation de l'indice de continuité de la phase A (au sens de la définition 2) ϕ_A se fait par analyse gravimétrique : la variation de masse avant et après extraction ainsi que la quantité de phase extraite initialement présente dans l'échantillon permet de calculer l'indice de continuité :

$$\phi_A = \frac{m_{A,i} - m_{A,f}}{m_{A,i}} \quad (1)$$

où : ϕ_A est l'indice de continuité de la phase A

$m_{A,i}$ est la masse du composant A initialement présent dans le mélange

$m_{A,f}$ est la masse du composant A restant après extraction

L'indice de continuité représente la fraction de la phase qui est continue. Ainsi, si les deux phases ont un indice de continuité de 1, on a une co-continuité totale au sens de la première définition.

Bien qu'étant facile à mettre en œuvre, cette technique est souvent limitée par la difficulté d'extraire sélectivement les deux phases. Dans le cas des mélanges PP/EPDM, l'EPDM peut être facilement extrait dans le THF [9], le cyclohexane [10] ou le n-heptane [11] sans altération de la phase PP alors que l'extraction du PP va nécessiter l'emploi à chaud de solvants aromatiques lourds (xylène, 1-2 dichlorobenzène) qui vont également dissoudre l'EPDM. Aussi, l'extraction par solvant réalisée ici permet seulement d'évaluer l'indice de continuité de la phase EPDM.

2.2. METHODES MICROSCOPIQUES

La solution la plus directe afin de détecter l'existence de structure co-continue reste bien évidemment leur observation par microscopie électronique. En fonction de la taille des domaines de phase à observer, différentes méthodes d'observation sont possibles : la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ainsi que la microscopie à force atomique (AFM) restent les plus classiquement utilisées. Cependant l'observation de structures tridimensionnelles interpénétrées peut s'avérer délicate et conduire à de fausses interprétations en fonction de la méthode de préparation et de la direction d'observation. Arns et al. [12] ont ainsi montré que ces structures 3D pouvaient être anisotropes, rendant difficile leur interprétation morphologique (Figure 70).

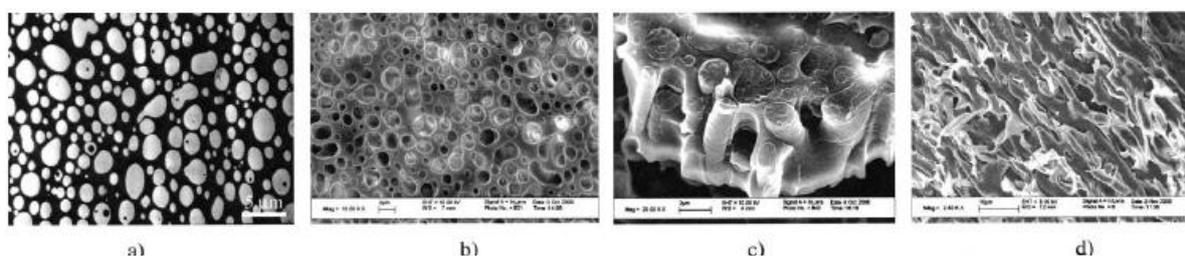


Figure 70 : Exemple de la difficulté d'interprétation d'une morphologie co-continue d'un mélange PA6/SAN 30/70 extrudé par des méthodes microscopiques [4] :

- a) Observation MET (coupe mince parallèle à la direction d'extrusion, PA6 noir)
- b) MEB (surface coupée à froid perpendiculaire à la direction d'extrusion, extraction sélective du SAN)
- c) MEB (cryofracture perpendiculaire, sans extraction)
- d) MEB (cryofracture parallèle à la direction d'extrusion montrant des structures co-continue étirées de SAN)

Les méthodes microscopiques basés sur l'observation de surfaces ou de coupes fines (MO, MET, AFM) n'autorisent qu'une visualisation en 2D d'une morphologie 3D, ce qui peut rendre l'interprétation complexe. En ce sens, l'observation de cryofractures avec extraction préalable d'une des phases peut apporter bien plus d'informations car elle permet d'obtenir un « rendu », certes restreint, d'une troisième dimension. On peut également citer la *microscopie laser confocale* (CLSM) [13] ainsi que la *micro-tomographie 3D* qui permettent toutes les deux la reconstruction d'une

structure 3D à partir de « coupes » 2D numériques (sans destruction de l'échantillon) prises à intervalles réguliers [14,15].

2.3. DETECTION RHEOLOGIQUE DE LA CO-CONTINUE

2.3.1. A partir du module élastique G'

Les propriétés viscoélastiques à l'état fondu d'un mélange, de par leur sensibilité à la formation de réseau, peuvent également constituer une bonne méthode de détection de la (co)-continuité. En rhéométrie dynamique, de nombreux travaux, le plus généralement basés sur le suivi du module élastique G' à basse fréquence, ont été menés [11,16-25]. Il est communément établi que les morphologies de type nodulaire présentent une contribution additionnelle au module élastique G' vers les basses fréquences. Cette dernière est attribuée à la relaxation de forme des nodules déformés qui passent d'une forme ellipsoïdale à une forme sphérique [26-28] et se manifeste par l'apparition d'un « coude » à basse fréquence.

Weis et al. [24] ont montré que cette relaxation additionnelle est absente pour les structures co-continues. Le module élastique G' suit une loi de puissance à basse fréquence. Ils ont également constaté que l'ajout d'un copolymère à bloc (qui mène à une morphologie co-continue plus fine) conduisait à une élasticité à basse fréquence plus importante. Similairement, Vinckier et Laun [29] ont étudié le processus de séparation de phase de mélanges P α MSAN/PMMA et ont observé que le grossissement des phases provoqué par l'augmentation du temps de séjour dans le rhéomètre s'accompagnait d'une diminution de G' à basse fréquence. Steinmann et al. [17,18] ont quant à eux étudié les relations morphologie-rhéologie de mélanges PMMA/PS et PMMA/PSAN avec différents rapports de viscosité sur toute la gamme de composition et ont démontré que la valeur de G' à basse fréquence (c'est-à-dire là où les relaxations caractéristiques de forme ont lieu) pouvait constituer un critère pour la détection de la co-continuité. En effet, ils ont mis en évidence l'existence d'un maximum de G' obtenu à la composition où a lieu l'inversion de phase.

D'autre part, Galloway et al. [19] ont mis en évidence l'existence de deux maxima pour G' à basse fréquence sur un mélange PEO/PS présentant un large intervalle de continuité. Des résultats similaires avaient été obtenus auparavant par Huitric et al. [20] avec l'existence de deux maxima observés pour le coefficient de première différence de contraintes normales ψ_1 en fonction de la composition. A la différence de Steinmann et al. [18], Galloway et al. [19] ont observé une diminution de G' dans une zone de composition correspondant au milieu de l'intervalle de co-continuité. Selon eux, ces maxima élastiques peuvent être reliés à des maxima d'aire interfaciale obtenus par analyse d'images pour ces compositions définissant les bornes de l'intervalle de co-continuité [30]. Castro et al. [21] ont par la suite confirmé l'existence de ces deux maxima de G' sur un système PEO/PVDF-HFP (Figure 71a). Récemment, Shahbikian et al. [11] ont observé l'existence d'un seul maximum de G'

pour un système PP/EPDM plastifié correspondant à la composition où se situe l'inversion de phase (Figure 71b).

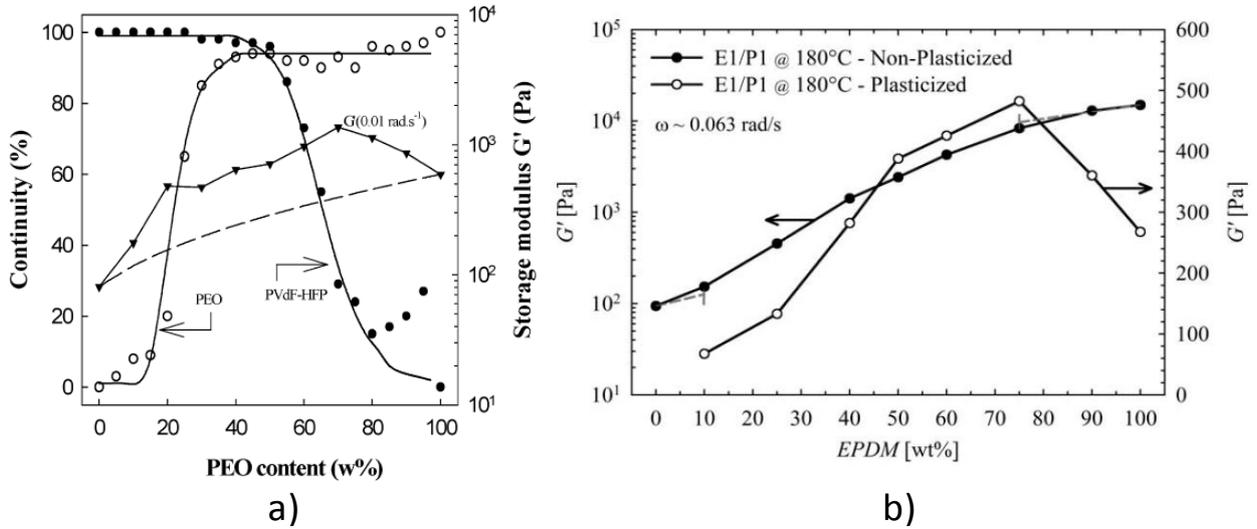


Figure 71 : Mise en évidence de la difficulté d'évaluation de la co-continuité par suivi du G' à basse fréquence : a) existence de 2 maxima représentant les bornes de l'intervalle de co-continuité pour un système PEO/PVDF-HFP [21] et b) présence d'un seul maximum pour un système PP/EPDM plastifié [11].

2.3.2. A partir de $\tan(\delta)$

Etant donné la difficulté d'évaluer complètement les bornes de l'intervalle de co-continuité en suivant l'évolution de G' à basse fréquence (présence de deux extrema distincts peu évidente parfois), notamment sur les systèmes PP/EPDM qui nous intéressent plus particulièrement, une approche alternative a été proposée pour ces systèmes [11]. Cette approche n'est plus basée sur le suivi du G' (peu adapté pour les mélanges dont l'un des constituants est très élastique), mais sur l'évolution à différentes fréquences de $\tan(\delta)$ en fonction de la composition.

Castro et al. [22] ont ainsi représenté l'évolution à différentes fréquences de $\tan(\delta)$ pour un système PEO/PVDF-HFP et ont ainsi observé deux concentrations critiques pour lesquelles le $\tan(\delta)$ était indépendant de la fréquence. Selon eux, la rhéologie d'un réseau co-continu peut être décrite par une approche dite de « gel chimique » où la phase dispersée devient progressivement entièrement continue et forme une structure infinie, c'est-à-dire un gel naissant. Rhéologiquement parlant, cette apparition d'un gel va se traduire par une évolution similaire des modules G' et G'' au point de gel selon une loi de puissance dans la zone terminale :

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \quad (2)$$

où la valeur de n est indépendante de la fréquence et $n = \frac{2\delta}{\pi}$ et $\delta = \tan^{-1}\left(\frac{G''}{G'}\right)$.

Ainsi, dans les mélanges de polymères immiscibles, la formation d'un réseau co-continu peut être perçue comme un gel chimique (ou une structure percolante). De façon générale, l'exposant n

de la loi de puissance et donc le $\tan(\delta)$ diminue à partir des deux extrémités du diagramme de composition (Figure 72a) et atteint une valeur constante et indépendante de la fréquence dans une zone correspondant à l'intervalle de co-continuité [22]. Shahbikian et al. [11] ont récemment appliqué cette approche de gel chimique sur les mélanges PP/EPDM plastifié (Figure 72b) et ont obtenu une très bonne adéquation entre l'estimation de l'intervalle de continuité par extraction solvant et par cette méthode rhéologique.

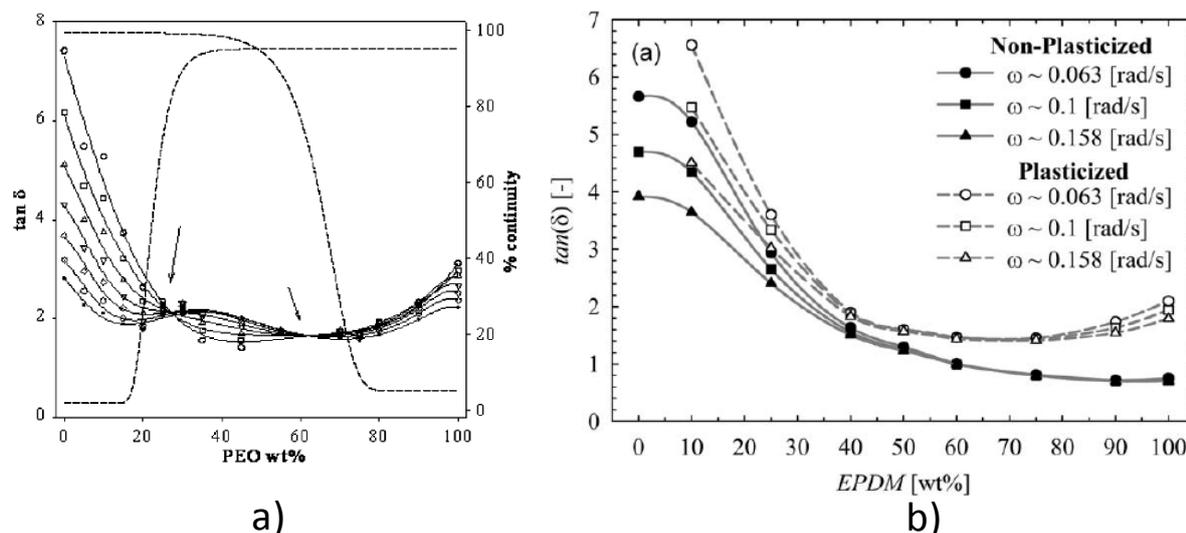


Figure 72 : Utilisation de l'approche de type « gel chimique » pour la détermination de l'intervalle de co-continuité : a) pour un système PEO/PVDF-HFP [22] et b) pour un système PP/EPDM plastifié [11].

2.4. MODELISATION DE L'INVERSION DE PHASE

2.4.1. Modèles basés sur le rapport de viscosité p

De nombreux modèles semi-empiriques et empiriques ont été développés au cours de ces 30 dernières années afin de prédire la composition à laquelle se produisait l'inversion de phase ainsi que l'intervalle de continuité correspondant en fonction des propriétés des polymères utilisés (viscoélasticité, fraction volumique) et des conditions opératoires (taux de cisaillement/élongation). La plupart de ces modèles ont été construits sur la base du rapport de viscosité p . L'idée d'une relation décrivant l'inversion de phase en fonction des rapports de couples T mesurés en mélangeur interne fut proposé par Avgeropoulos et al. [31] :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} \quad (1)$$

où $\Phi_{1,I}$ et $\Phi_{2,I}$ sont les fractions volumiques des composants du mélange auxquelles se produit l'inversion de phase.

Paul and Barlow [32] proposèrent une équation similaire où le rapport de viscosité est introduit à la place du rapport de couple. Cette relation a été confirmée par Jordhamo et al. [33] puis Gergen et al. [5] :

$$\frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = p_0 \quad (2)$$

où p_0 est le rapport des viscosités newtoniennes η_1 et η_2 des composants du mélange.

Miles and Zurek [34], cependant, précisèrent que la formation de ces structures co-continues devait être reliée plus précisément au rapport de viscosité effectif (calculé à taux de cisaillement fixe) lié aux conditions de mélange :

$$\frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} = \frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} = p(\dot{\gamma}), \quad \Phi_{2,I} = \frac{1}{1 + p(\dot{\gamma})} \quad (3)$$

Dans la littérature, ce modèle s'est avéré adapté pour la prédiction de l'inversion de phase pour des mélanges ayant un rapport de viscosité proche de 1 [35] mais s'est avéré inefficace pour les rapports de viscosité supérieurs [8,36,37].

Ainsi ce modèle a été modifié par Ho et al. [38] qui, après étude de mélanges thermoplastique élastomère (PP/EPR et PS/SBR) introduisit un préfacteur ainsi qu'un exposant afin de corrélérer le modèle de Miles-Zurek avec ses résultats expérimentaux :

$$\frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} = 1.22 \left[\frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} \right]^{0.29} \quad (4)$$

Kitayama et al. [39] proposèrent un modèle décrivant l'inversion de phase de mélanges PA6/SAN en modifiant le préfacteur du modèle précédent :

$$\frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} = 0.887 \left[\frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} \right]^{0.29} \quad (5)$$

Everaert et al. [37] ont également développé un modèle pour des mélanges PP/(PS/PPE) :

$$\frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} = \left[\frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} \right]^{0.3} \quad (6)$$

Omonov et al. [16] ont établi une relation similaire pour décrire des mélanges PP/PS :

$$\frac{\Phi_{1,I}}{\Phi_{2,I}} = 1.59 \left[\frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} \right]^{0.19} \quad (7)$$

Metelkin et Blekht [40] ont basé leur modèle sur la théorie de Tomotika [41] liée à l'instabilité d'un cylindre liquide entouré par un autre liquide. Ce dernier va s'étirer et casser à cause des instabilités provoquées par l'augmentation de tension interfaciale (instabilités de Rayleigh). Lors de l'inversion de phase, le temps de rupture d'un filament 1 entourée par une matrice 2 devrait être égal au temps de rupture d'un filament 2 dans une matrice 1, ce qui permet d'obtenir :

$$\frac{\Phi_{1,1}}{\Phi_{2,1}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} F\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) \quad (8)$$

avec $F\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) = 1 + 2.25 \log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) + 1.81 \left(\log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)\right)^2$. On obtient alors :

$$\Phi_{2,1} = \left[1 + \frac{\eta_1}{\eta_2} \left[1 + 2.25 \log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) + 1.81 \left(\log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)\right)^2 \right] \right]^{-1} \quad (9)$$

En prenant cette valeur de $F(\eta_1/\eta_2)$, d'autres auteurs ont estimé que le modèle proposé par Metelkin et Blekht surestimait la composition d'inversion de phase, surtout pour des mélanges à fort rapports de viscosité [18,35].

Utracki [8] proposa une approche différente basée sur la dépendance de la viscosité en fonction de la fraction volumique de sphères rigides monodisperses proposée par Krieger et Dougherty [42] et faisant intervenir la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la fraction volumique limite de remplissage de sphères ϕ_m :

$$p = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[\frac{\Phi_m - \Phi_{2,1}}{\Phi_m - \Phi_{1,1}} \right]^{[\eta]\Phi_m} \quad (10)$$

où $[\eta]=1.9$ et $\phi_m = 0.74$.

Cette relation peut être simplifiée pour $0.1 < p < 10$ par :

$$\Phi_{2,1} = \frac{(1 - \log(p))/[\eta]}{2}, \eta = 1.9 \quad (11)$$

Cette relation a été vérifiée à partir de données expérimentales trouvées dans la littérature et souvent obtenues pour des conditions opératoires très différentes. Néanmoins ce modèle s'est avéré efficace dans la prédiction de l'inversion de phase, notamment pour des systèmes ayant un rapport de viscosité élevé [18,35].

Luciani et Jarrin [43] ont également proposé un modèle inspiré de la théorie de Tomotika [41]. Ils ont pour cela considéré que la formation de structures co-continues était gouverné par la stabilité de fibrilles en 3D créés par coalescence pendant le mélange :

$$\Phi_{2,I} = 1 - \frac{p^2 \Omega^2(p)}{p^2 \Omega^2(p) + \Omega^2(1/p)} \quad (12)$$

où : $\Omega(p)$ est la fonction complexe de Tomotika dépendante du rapport de viscosité p et de la longueur d'onde de distorsion L .

Ce modèle dont la validité a été évaluée pour des rapports de viscosité allant de 0.25 à 4 prédit peu de variation de la composition d'inversion de phase (autour de 50%) dans le domaine de rapport de viscosité considéré.

La plupart des modèles présentés ci-dessous sont résumées dans la Figure 73.

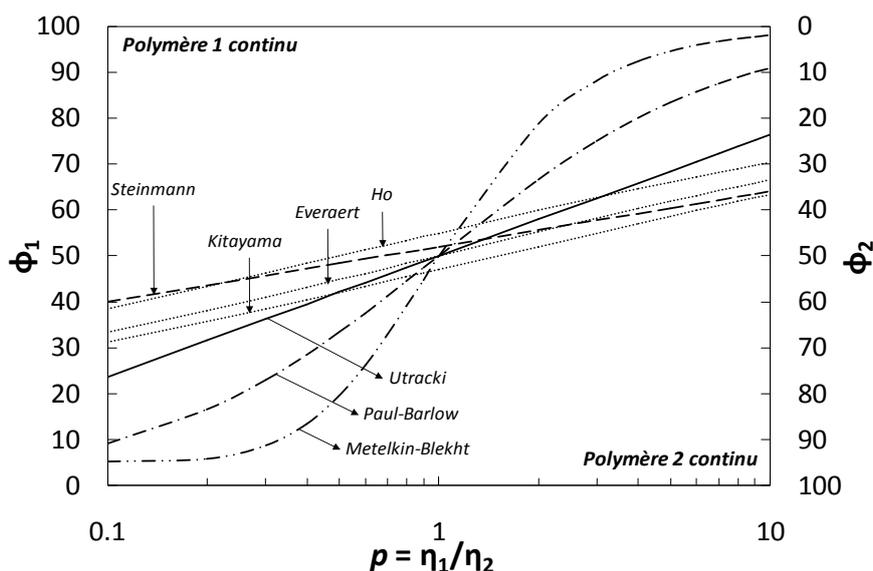


Figure 73 : Prédiction de l'inversion de phase dans un mélange biphase pour différents modèles basés sur le rapport de viscosité p .

2.4.2. Modèles prenant en compte le rapport d'élasticité ψ des composants

Les modèles considérés jusqu'à présent permettant de prédire l'inversion de phase prennent seulement en compte les propriétés visqueuses des polymères lors du mélange. A aucun moment, ils ne considèrent la composante élastique ou la tension interfaciale. Etant donné que ces modèles ne décrivent pas complètement les inversions de phase évaluées expérimentalement, certains auteurs suggèrent de prendre en compte les effets liés à la composante élastique [2,35]. De plus, il a été montré par Van Oene [44] qu'une particule ayant une plus grande élasticité que celle de la matrice est moins sensible à la déformation et à la rupture. La conséquence directe observée par Favis et Chalifoux [36] est que le composant le plus élastique a tendance à encapsuler le moins élastique. Bourry et Favis [45] ont ainsi introduit l'élasticité comme un facteur important de l'inversion de phase en proposant une approche basée sur le rapport d'élasticité des composants et représentée par le module élastique G' ou le $\tan(\delta)$:

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{G'_2}{G'_1} \quad (13)$$

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\tan(\delta)_1}{\tan(\delta)_2} \quad (14)$$

Ces rapports d'élasticité ont été évalués à des taux de cisaillement constants. Les auteurs ont ainsi pu obtenir une bonne prédiction de l'inversion de phase de mélanges HDPE/PS avec leur modèle basé sur le rapport d'élasticité alors qu'une interprétation de leurs résultats avec un modèle basé sur le rapport de viscosité seul a échoué.

Steinmann et al. [18] ont développé une approche basée sur les temps de relaxation des domaines des différents constituants 1 et 2. Selon eux, ces temps de relaxation tendent vers un maximum à la composition d'inversion de phase. Les auteurs ont également mentionné les difficultés rencontrées afin d'inclure le rapport d'élasticité dans leur modèle prédictif. Ils ont trouvé expérimentalement une forte corrélation entre les rapports de viscosité et d'élasticité, et une équation correspondante a été formulée en incluant le rapport d'élasticité dans l'expression du rapport de viscosité, permettant ainsi d'obtenir :

$$\Phi_{2,I} = -0.12 \log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) + 0.48 \quad (15)$$

2.4.3. *Modèle prenant en compte le rapport d'élasticité, la tension interfaciale et les conditions opératoires*

Le modèle présenté ci-dessous développe une approche différente dans la mesure où il tente de prédire directement un intervalle de (co)-continuité plutôt qu'une simple composition d'inversion de phase.

Willemse et al. [46] ont développé un modèle semi-empirique basé sur des conditions géométriques liées aux propriétés des matériaux, à la tension interfaciale ainsi qu'aux conditions opératoires lors de l'élaboration du mélange. Ils ont également assimilé la morphologie de la phase dispersée comme un empilement de particules cylindriques étirées et orientées aléatoirement. Lors de l'établissement de la continuité à une certaine fraction volumique, la densité de remplissage maximale est atteinte : il y a donc connexion entre les différentes particules cylindriques nécessaires à l'établissement de la continuité. Par ces considérations géométriques, la densité de remplissage maximale ϕ_{\max} peut être obtenue par [47]:

$$\frac{1}{\Phi_{\max}} = 1.38 + 0.0376 \left(\frac{L}{B}\right)^{1.4} \quad (16)$$

avec : **L** la longueur du cylindre

B le diamètre du cylindre

La déformation d'une sphère de diamètre équivalent $2R_0$ en long cylindre est donné par :

$$B = 2R_0 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{L}{B}\right)^{-1/3} \quad (17)$$

Ainsi la densité de remplissage maximale ϕ_{\max} donnée par l'équation (18) représente la fraction volumique minimale à laquelle la continuité existe. Cette approche purement géométrique est reliée à la stabilité de ces structures lors du mélange par le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} B}{2\sigma} \quad (18)$$

avec : σ la tension interfaciale

η_m la viscosité de la matrice

$\dot{\gamma}$ le taux de déformation en cisaillement

La stabilité de ces structures étirées est donc vérifiée pour $Ca > 1$. Ainsi $Ca = 1$ est utilisé comme critère de stabilité et la densité de remplissage maximale ϕ_{\max} correspond à la fraction volumique à partir de laquelle une structure continue stable est formée. En combinant les équations (16), (17) et (18) on obtient :

$$\frac{1}{\Phi_{\text{disp1}}} = 1.38 + 0.0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma} R_0 \right)^{4.2} \quad (19)$$

Cette relation donne les bornes inférieure et supérieure d'un intervalle de composition où des structures co-continues existent. Cependant ce modèle n'est pas entièrement prédictif puisque le rayon R_0 des fibres étirées est obtenu expérimentalement. Néanmoins il permet de prendre en compte les effets des conditions opératoires et de la tension interfaciale sur l'intervalle de co-continuité. Une meilleure compréhension des mécanismes liés au développement de ces structures co-continues (formation de feuillets, rupture de gouttes, coalescence) permettrait de prédire directement R_0 .

2.5. METHODES THERMOMECANIQUES

2.5.1. DMA

L'analyse thermomécanique dynamique (DMA) permet également de discerner une morphologie co-continue d'une morphologie dispersée pour une même composition de mélange. Pour des morphologies co-continues, le module élastique du mélange E' est issu de la contribution des deux phases alors que dans le cas d'une morphologie dispersée, ce dernier est majoritairement contrôlé par la matrice [48-50].

Dedecker et Groeninckx [49] ont également montré pour des mélanges PA6/PMMA que l'évolution du module élastique E' ou du pic de $\tan(\delta)$ à une température donnée en fonction de la composition pouvait permettre de déterminer la zone d'inversion de phase. Chaput et al. [23] ont également utilisé cette technique afin de déterminer l'intervalle de co-continuité de mélanges PEO/PVDF-HFP.

De par sa grande sensibilité, l'analyse thermomécanique permet également de détecter les variations dimensionnelles des phases constituant la morphologie co-continue. Quintens et al. [48] ont ainsi pu évaluer par cette technique l'effet de différents temps de recuit provoquant un grossissement des phases tout en conservant un caractère co-continu. Ils ont pu observer sur un mélange PC/SAN 60/40 une augmentation de la hauteur du plateau caoutchoutique liée à la plus grande contribution de la phase PC qui avait significativement grossi suite à l'étape de recuit.

2.5.2. Traction simple

Le module d'Young est également sensible vis-à-vis de la composition des mélanges et de la morphologie. Par exemple, le module d'un mélange présentant une morphologie nodulaire va être largement contrôlé par le module de la matrice ainsi que par la taille et la distribution finale de la phase dispersée [51-54]. Pour une morphologie fibrillaire, le module résultant va être en grande partie contrôlé par le module et l'orientation des fibres [55]. En ce qui concerne les morphologies co-continues, Willemse et al. [56] ont étudié le comportement en traction de mélanges PE/PS et PE/PP. Ils ont observé que ces morphologies étaient caractérisées par un module élevé et isotrope, confirmant ainsi que les deux phases participent intégralement au module du mélange dans toutes les directions. Les auteurs ont attribué ces résultats au bon transfert de contraintes permis par la morphologie co-continue. Au-delà de l'intervalle de co-continuité, les modules tendent à décroître et une anisotropie plus importante est observée. Des résultats similaires ont été établis par Veenstra et al. [1] pour des mélanges PP/SEBS.

2.6. AUTRES TECHNIQUES

D'autres techniques peuvent être employées afin de caractériser des morphologies co-continues. On peut citer notamment les mesures de conductivité (ou de résistivité électrique) dans le cas où l'une des phases est conductrice [19] ou dans le cas de la localisation d'une charge conductrice à l'interface [2,57] ainsi que les mesures de diffusion [58].

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Mélanges PP/EPDM réalisés au Haake Rheomix 600

Des mélanges PP(2)/EPDM-P avec une fraction volumique d'EPDM comprise entre 10 et 90% ont été réalisés dans un mélange interne (Haake Rheomix 600) équipé de pales contrarotatives de type *roller blades* à une température de 200°C. La vitesse de rotation est fixée à 50 rpm, ce qui représente un taux de déformation en cisaillement moyen au sein de la chambre de 26 s⁻¹. Après six minutes de mélange, une stabilisation du couple est atteinte, indiquant la fin de l'évolution morphologique du mélange. Le mélange obtenu est ensuite figé dans de l'eau glacée afin d'éviter toute évolution morphologique ultérieure du mélange. Les mélanges obtenus sont ensuite moulés sous forme d'éprouvettes de rhéologie et de traction. Il est à noter que cette dernière étape peut induire une évolution morphologique du mélange.

2. Mélanges PP/EPDM réalisés au RMX®

La même série est ensuite élaborée au RMX® à 200°C avec une vitesse de déplacement des pistons $v=30$ mm/s, correspondant à un débit volumique $Q = 21$ cm³/s. Le diamètre d'élément de mélange choisi pour cette étude est de 4 mm ($L/D = 7$) et 4 séries de 5 cycles sont effectuées. Ces conditions opératoires ont été choisies afin d'éviter au maximum les problèmes d'auto-réticulation/dégradation tout en assurant une qualité dispersive optimale.

Pour les deux mélangeurs, 0.5wt% d'Irganox® B225 ont été introduits pendant le mélange afin de limiter la dégradation thermique des matériaux au cours de leur transformation. Les rapports de viscosité et d'élasticité pour le système PP(2)/EPDM-P utilisé au cours de cette étude sont indiqués dans le Tableau 10.

| Mélange | Température (°C) | Phases | | Rapport de viscosité/d'élasticité (pour $\omega = 26$ s ⁻¹) | | |
|--------------|------------------|---------|-----------|---|-------------|---------------------------------|
| | | Matrice | Dispersée | η_d/η_m | G'_d/G'_m | $\tan(\delta)_d/\tan(\delta)_m$ |
| PP(2)/EPDM-P | 200°C | PP(2) | EPDM-P | 0.8 | 0.7 | 0.86 |
| | | EPDM-P | PP(2) | 1.3 | 1.4 | 1.16 |

Tableau 10 : Rapports de viscosité et d'élasticité pour le système PP(2)/EPDM-P

Il est important de mentionner que les conditions opératoires de mélange pour les deux mélangeurs présentées ci-dessus ont été sélectionnées afin d'obtenir des énergies de mélanges sensiblement identiques. L'évolution de ces énergies de mélange en fonction de la fraction d'EPDM est présentée en Figure 74. On observe classiquement une augmentation linéaire de l'énergie de mélange dans les deux procédés lors de l'augmentation de la concentration d'EPDM, plus viscoélastique. Les énergies de mélange sont sensiblement plus élevées dans le RMX® et la déviation

moyenne entre les énergies de mélange obtenues au Haake et au RMX[®] est d'environ 8%, ce qui permet d'affirmer que les énergies mises en jeu dans deux procédés différents sont sensiblement équivalentes.

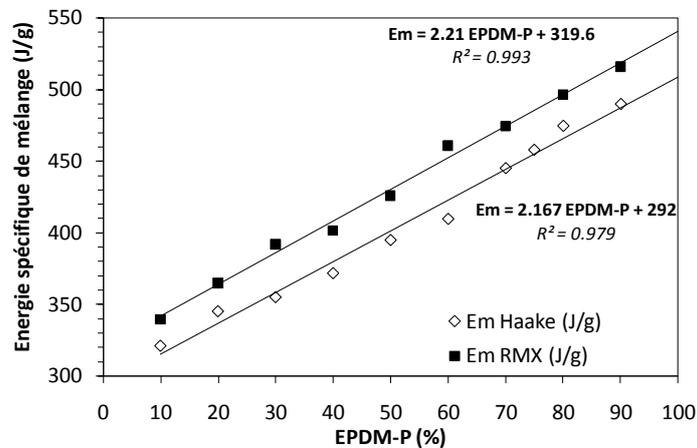


Figure 74 : Energies spécifiques de mélange pour des mélanges PP/EPDM-P élaborés à 200°C pour différentes compositions dans le Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min) et dans le RMX[®] ($Q=21$ cm³/s, $L/D=7$, $n=4 \times 5$).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1. EXTRACTION PAR SOLVANT ET CONTINUITE DE LA PHASE EPDM

1.1. Description de la courbe de continuité

Les pourcentages de continuité obtenus pour des mélanges PP/EPDM élaborés au Haake Rheomix 600 et au RMX® sont représentés en Figure 75. Ces résultats ont été obtenus après immersion des échantillons dans du THF pendant 5 jours et séchage sous vide. Avant la détermination de ces indices de continuité, les composés purs (PP et EPDM-P) ont été également immergés dans du THF dans les mêmes conditions et les résultats obtenus ont montré une solubilité totale de l'EPDM plastifié dans le THF ($CI = 100\%$) et aucune solubilité du PP ($CI = 0\%$), montrant une sélectivité totale du THF pour l'EPDM.

Cette technique est particulièrement simple et adaptée à la description de la morphologie de mélanges de polymères. Elle permet notamment de déterminer la fraction volumique d'une phase qui appartient à une structure continue. En contrepartie, la sélectivité de la dissolution nous permet seulement d'obtenir des informations relatives à la continuité de la phase EPDM.

Trois différentes zones peuvent être distinguées :

- Pour de faibles concentrations en EPDM-P (entre 0 et 20 wt%), l'indice de continuité n'excède pas 10%, ce qui est cohérent avec les *morphologies dispersées* attendues pour ces concentrations. La phase EPDM est alors présente sous forme de nodules d'environ 1 μm de diamètre et/ou de fibrilles courtes. La connectivité entre les éléments constituant la phase dispersée est alors extrêmement faible : seuls les nodules présents en surface des échantillons extraits sont alors dissous dans le THF.
- Une *allure sigmoïdale* de la courbe de continuité est observée et un seuil de percolation caractéristique des premières connexions entre les nodules/fibrilles courtes apparaît, ce qui se traduit par une augmentation rapide de l'indice de continuité. Ce seuil de percolation est obtenu pour une concentration relativement élevée de la phase EPDM (entre 30 et 40 wt%) et les indices de continuité correspondant sont de 50 et 80%, respectivement. Compte tenu de ces valeurs, l'existence d'une *morphologie mixte* peut être supposée dans cette zone [21]. Cette dernière est constituée d'une structure continue qui coexiste avec des domaines dispersés ne participant pas au réseau principal.
- Au-delà de 40wt%, les dernières zones indépendantes percolent : la phase EPDM est complètement continue et forme une structure tridimensionnelle auto-supportée et donc totalement extractible, ce qui est confirmé par les indices de continuité obtenus proches de 100%.

Concernant la continuité de la phase PP, cette dernière est déterminée visuellement : si l'échantillon n'est pas désintégré lors de l'extraction, alors la continuité de la phase PP est fixée arbitrairement à 100%. Lors de l'inversion de phase, la phase EPDM devient alors la phase majoritaire (et 100% continue) ce qui provoque la désintégration de l'échantillon.

Dans notre cas, l'intervalle de co-continuité est défini comme la zone où la continuité de la phase EPDM est égale à 100% et l'échantillon ne s'est pas entièrement désintégré lors de l'extraction.

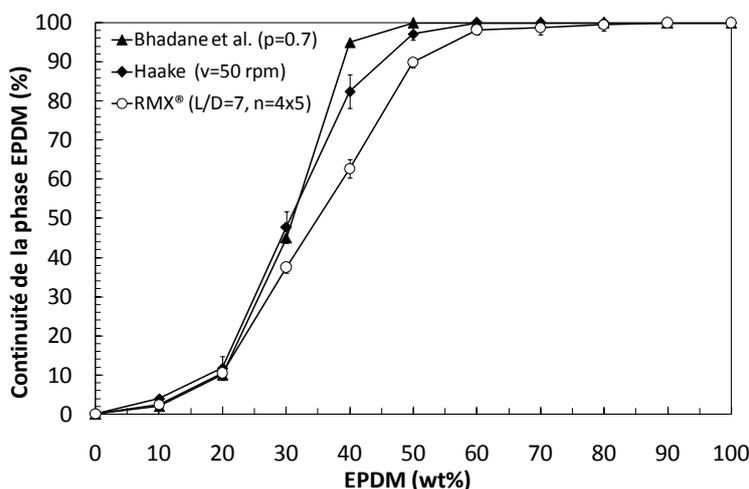


Figure 75 : Pourcentages de continuité obtenus pour des mélanges PP/EPDM-P élaborés au Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min) et au RMX® ($Q=21$ cm³/s, $L/D=7$, $n=4 \times 5$).

1.2. Intervalle de co-continuité pour des mélanges PP/EPDM réalisés au Haake

Nos résultats expérimentaux obtenus au Haake Rheomix 600 (losanges) concordent très nettement avec ceux obtenus par Bhadane et al. [59] et reportés sur la Figure 75 (triangles). Une différence est néanmoins observée à 40 wt% de la phase EPDM avec un indice de continuité de 84% contre près de 95% pour Bhadane et al. Il apparaît cependant tout à fait concevable qu'une faible partie de la phase EPDM (toujours minoritaire) ne participe pas à l'établissement d'une structure complètement continue. Le démarrage de l'intervalle de co-continuité se situe donc vraisemblablement entre 40 et 45 wt%. Néanmoins pour des raisons de simplification et compte tenu de la littérature, le démarrage de la continuité de la phase EPDM est fixé à **40 wt%**.

Comme indiqué précédemment, la borne supérieure de cet intervalle a été fixée à la concentration d'inversion de phase, en se basant sur la désintégration totale de l'échantillon. Ce dernier est cohésif jusqu'à une concentration en EPDM de **75 wt%**. L'intervalle de continuité obtenu est donc asymétrique et s'étale sur une plage de composition de près 35 wt%. Un intervalle similaire a également été obtenu par Shahbikian et al. [11] pour des mélanges PP/EPDM plastifiés élaborés selon le même procédé.

1.3. Influence du procédé de mise en œuvre sur le développement de la continuité

Les résultats les plus frappants concernent les mélanges effectués au RMX[®] (cercles). Jusqu'à 20 wt% d'EPDM, le développement de la continuité est identique à celui obtenu dans un mélangeur de type Haake. L'étude précédente portant sur l'efficacité dispersive du RMX[®] a permis de montrer une diminution de la taille de la phase dispersée (cf. *Chapitre 3*). Cependant, pour cette concentration, la probabilité de connexions des nodules/fibres courtes dispersés est relativement faible, et ceci indépendamment du procédé de mélange. Il n'y a donc pas d'impact sur l'indice de continuité.

Une allure sigmoïdale de la courbe de continuité est également obtenue indiquant une percolation lente de la phase EPDM. Lors de l'augmentation de la phase dispersée (entre 30 et 40 wt%), une différence nette est observée entre les deux mélangeurs avec des indices de continuité plus faibles obtenus pour un mélange PP/EPDM effectué au RMX[®]. Pour une concentration de 40 wt% d'EPDM, un indice de continuité proche de 80% est obtenu au Haake alors que ce dernier est seulement de 62% au RMX[®]. Ce niveau de continuité inférieur semble suggérer la présence d'une morphologie mixte comprenant des fractions d'EPDM toujours sous forme dispersée pour cette composition. Ceci est en accord avec l'efficacité dispersive du RMX[®] qui va privilégier les mécanismes de déformation/rupture de la phase dispersée vis-à-vis des mécanismes de coalescence.

Une structure 100% continue est obtenue peu après 50 wt%, ce qui représente un décalage du démarrage de la continuité de près de 10 wt% par rapport au Haake. En ce qui concerne la borne supérieure, les tests d'extractions ont montré l'existence d'un échantillon cohésif jusqu'à une concentration en EPDM de 80 wt%. L'intervalle de co-continuité obtenu pour le RMX[®] est donc resserré par rapport à celui du Haake et décalé de 5 wt% vers les plus hautes concentrations de la phase EPDM. Les différents intervalles de co-continuité obtenus pour les deux procédés de mise en œuvre sont représentés en Figure 76.

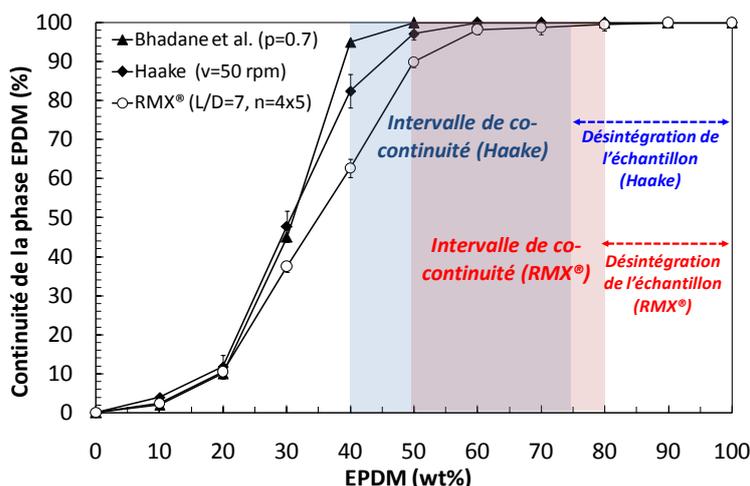


Figure 76 : Pourcentages de continuité et intervalles de co-continuité obtenus pour des mélanges PP/EPDM-P ($\rho=0.8$) élaborés au Haake Rheomix 600 ($v=50$ rpm, $t=6$ min) et au RMX[®] ($Q=21$ cm³/s, $L/D=7$, $n=4 \times 5$).

1.4. Discussion sur la percolation de la phase EPDM

De nombreux auteurs ont étudié le développement de la continuité de mélanges PP/EPDM [9-11,59] et les résultats concernant l'intervalle de co-continuité diffèrent ainsi que les interprétations.

1.4.1. Influence du rapport de viscosité p sur la percolation de la phase EPDM

Bhadane et al. [59] ont observé une allure sigmoïdale concernant la continuité de la phase EPDM (Figure 75). Ils ont également étudié de manière originale le développement complet de la co-continuité de systèmes PP/EPDM non plastifié présentant différents rapports de viscosité. Pour cela, ils ont pu figer la morphologie de la phase EPDM par irradiation aux rayons gamma afin de pouvoir extraire la phase PP à l'aide de xylène.

Ils ont également montré qu'un rapport de viscosité particulièrement élevé ($p = 11$) conduisait à un élargissement de l'intervalle de co-continuité asymétrique avec une percolation obtenue pour des concentrations en EPDM plus faibles ($\sim 25\text{wt}\%$) [10]. Les auteurs ont ainsi observé des morphologies stables et inhabituelles où des grosses particules d'EPDM reliées entre elles par des fibres étirées de faible diamètre coexistent avec des particules partiellement coalescées. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la combinaison d'une très faible tension interfaciale et d'un rapport de viscosité élevé pour le système PP/EPDM étudié, conduisant à un mécanisme d'érosion de la surface d'EPDM [10].

Shahbikian et al. [11] ont également observé une percolation rapide de la phase EPDM pour des mélanges à rapport de viscosité élevé. Pour une fraction minoritaire d'EPDM, les contraintes visqueuses exercées par la matrice lors du mélange sont insuffisantes pour disperser efficacement la phase la plus viscoélastique. Cela se traduit par une tendance du PP à encapsuler l'EPDM plutôt que de le disperser. Il est aussi communément admis que la composante élastique de la phase dispersée a tendance à stabiliser les morphologies obtenues, alors que l'élasticité de la matrice produit l'effet inverse. Ainsi, un rapport d'élasticité élevé est défavorable au mélange dispersif [44,60,61].

1.4.2. Influence de la plastification de l'EPDM sur la percolation

Shahbikian et al. [11] ont également observé que l'addition d'un taux élevé de plastifiant (100phr) augmentait l'interconnectivité de la phase EPDM, i.e. provoquait une percolation plus rapide de la phase dispersée pour les faibles concentrations en EPDM. Une courbe de continuité non-sigmoïdale caractérise cette percolation rapide. De façon surprenante, cela n'a pas eu d'incidence sur le démarrage de l'intervalle de continuité (*continuity onset*), celui-ci étant obtenu pour une concentration de la phase EPDM de 40 wt%, indépendamment de la plastification.

Tufano et al. [62] ont déterminé que la diffusion de plastifiant de la phase EPDM vers la phase PP pouvait former une interphase plastifiée. D'après les auteurs, cette diffusion de molécules

de faible masse molaire favoriserait la coalescence de la phase dispersée, et donc une percolation plus rapide.

1.4.3. Influence de la tension interfaciale sur la percolation

Bourry et Favis ont observé une allure sigmoïdale pour des systèmes HDPE/PS ayant une tension interfaciale relativement élevée [45]. Au contraire, plusieurs études reportent une percolation rapide pour des systèmes à faible tension interfaciale [63-65]. Typiquement, les systèmes PP/EPDM s'inscrivent dans ce cas ($\sigma = 0.3$ mN/m), il apparaît donc étonnant d'obtenir une allure sigmoïdale pour ce type de système. En effet, selon Li et al. [63], les systèmes PP/EPDM sont des mélanges de Type I. Ce sont des systèmes à basse tension interfaciale qui sont supposés :

- avoir une phase dispersée sous forme de fibres courtes et uniformes et ainsi un développement de continuité due à la coalescence de ces fibres,
- atteindre des seuils de percolation pour de faibles concentrations en phase dispersée (percolation rapide),
- présenter un large intervalle de co-continuité,
- une quasi-indépendance de la taille des domaines de phase vis-à-vis de la composition.

Bhadane et al. [59] ont ainsi retrouvé certaines de ces caractéristiques sur les systèmes PP/EPDM (phase dispersée sous forme de fibres courtes, coalescence fibre-fibre) mais ont également constaté :

- une augmentation de la taille des domaines de phase EPDM avec la composition,
- un intervalle de co-continuité resserré entre 40 et 60 wt%,
- un seuil de percolation élevé (30-40 wt%) et un développement progressif de la continuité de la phase EPDM

Ces dernières caractéristiques sont classiquement observées pour des mélanges de polymères immiscibles présentant une tension interfaciale élevée et sont en accord avec nos résultats expérimentaux. Aussi il apparaît judicieux de s'interroger sur l'origine de ce phénomène.

1.5. Discussion sur la borne supérieure de l'intervalle de continuité

Considérons à présent l'autre extrémité du diagramme de composition où la phase EPDM est majoritaire. Le démarrage de la continuité de la phase PP peut être évalué à partir des désintégrations complètes des échantillons. Pour un mélange effectué au RMX®, la percolation de la phase PP semble être obtenue à partir de 20 wt% de PP contre 25 wt% pour un mélange élaboré dans le Haake. Cette percolation rapide pour des faibles concentrations de la phase PP combinée à la très faible tension interfaciale du système semble suggérer l'existence d'une morphologie fibrillaire stable, cette dernière permettant d'aboutir rapidement à une structure continue de la phase PP.

La stabilité d'une fibre de PP dans une matrice EPDM peut être calculée selon la théorie développée par Tomotika [41]. Bhadane et al. [59] ont ainsi étudié la stabilité de fibres de PP dans une matrice d'EPDM et ont trouvé que le temps nécessaire à la rupture d'une fibre de PP était bien supérieur au temps classique de mise en œuvre (~10min), confirmant ainsi la présence d'une morphologie fibrillaire particulièrement stable.

2. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES MELANGES PP/EPDM

2.1. Cas où l'EPDM constitue la fraction minoritaire

2.1.1. Morphologies de mélanges PP/EPDM réalisés au RMX®

Les mélanges PP(2)/EPDM-P ($p=0.8$) à différentes compositions (entre 10 et 40 wt%) ont été élaborés à 200°C au RMX® ($Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$, $L/D=7$, $n=4 \times 5$). La phase EPDM est préalablement extraite avec du THF afin d'augmenter le contraste entre les deux phases. Toutes les micrographies présentées en Figure 77 montrent clairement une interface nette entre l'EPDM et le PP, confirmant le caractère immiscible de ces mélanges.

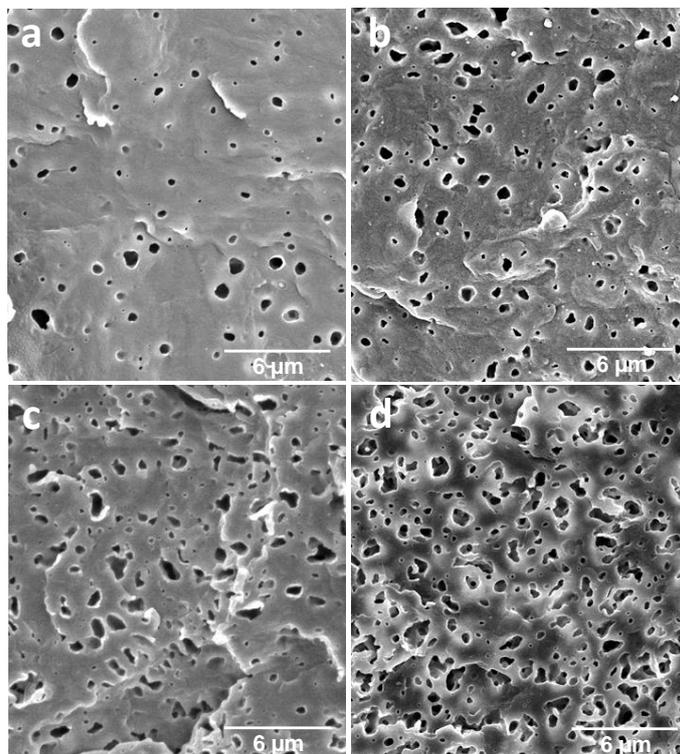


Figure 77 : Morphologies MEB de la phase EPDM minoritaire dispersée dans une matrice PP – Mélanges PP(2)/EPDM-P réalisés à 200°C au RMX® ($Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$, $L/D=7$, $n=4 \times 5$) à différentes compositions (wt/wt%) : a) 90/10, b) 80/20, c) 70/30, d) 60/40.

A 10 wt% d'EPDM, de fines particules de forme sphérique (nodules) sont dispersées dans la matrice PP. La taille de ces nodules est comprise entre 200 et 500 nm et n'excède pas 1 μm , ce qui

est cohérent avec la littérature [59,66]. Les mélanges PP/EPDM font ainsi partie des mélanges de polymères immiscibles présentant les dispersions les plus fines. Avec une augmentation de la concentration d'EPDM à 20 wt%, une morphologie dispersée comprenant des nodules présentant une forme légèrement ellipsoïdale est observée. Le diamètre moyen des particules d'EPDM ainsi que la distribution de taille varie très peu. A partir de 30 wt%, cette déviation de la forme sphérique est beaucoup plus prononcée indiquant un début de percolation de la phase dispersée. Néanmoins la taille des domaines reste relativement faible ($\sim 1-2 \mu\text{m}$). Pour une concentration de la phase EPDM de 40 wt%, la percolation est très nettement visible avec l'établissement de connexions sous forme de fibres entre les différentes cavités correspondant à la phase EPDM. Une structure continue est en cours de formation et nous rappelons que pour cette composition, l'indice de continuité de la phase EPDM est de l'ordre de 60%.

La Figure 78 présente la distribution de taille des nodules d'EPDM pour différentes fractions de phase dispersée. Logiquement, un élargissement notable de la distribution en taille des particules d'EPDM est mis en évidence lorsque la fraction de phase dispersée augmente. Un tel élargissement de la distribution de taille a été observé par Favis et al. [36] pour des mélanges PP/PC ainsi que par Ville [67] pour des mélanges PE/PA. Cet élargissement peut simplement s'expliquer par la coalescence qui augmente avec la fraction volumique de la phase dispersée, impliquant une hétérogénéité de la taille des domaines dispersés.

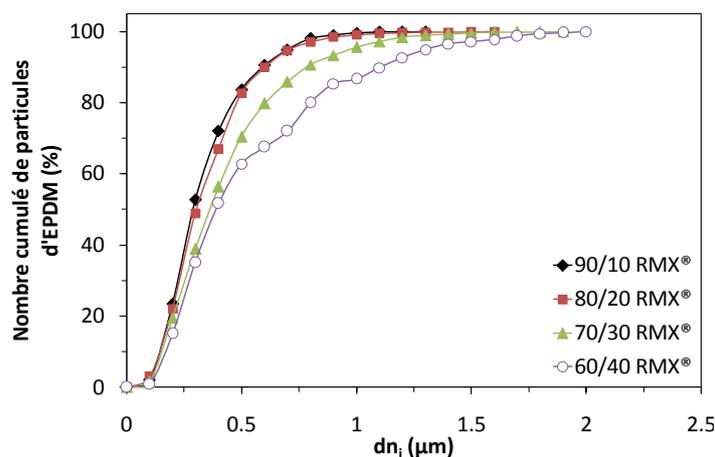


Figure 78 : Distribution de taille des nodules d'EPDM pour différentes fractions de phase dispersée d'un mélange PP/EPDM effectué au RMX®.

2.1.2. *Comparaison avec les morphologies obtenues au Haake Rheomix 600*

La Figure 79 présente les morphologies des mélanges précédents réalisés à 200°C au RMX® (b1-3). Ces dernières sont comparées à celles obtenues pour des compositions identiques (a1 à a3) réalisées à la même température, cette fois-ci dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600.

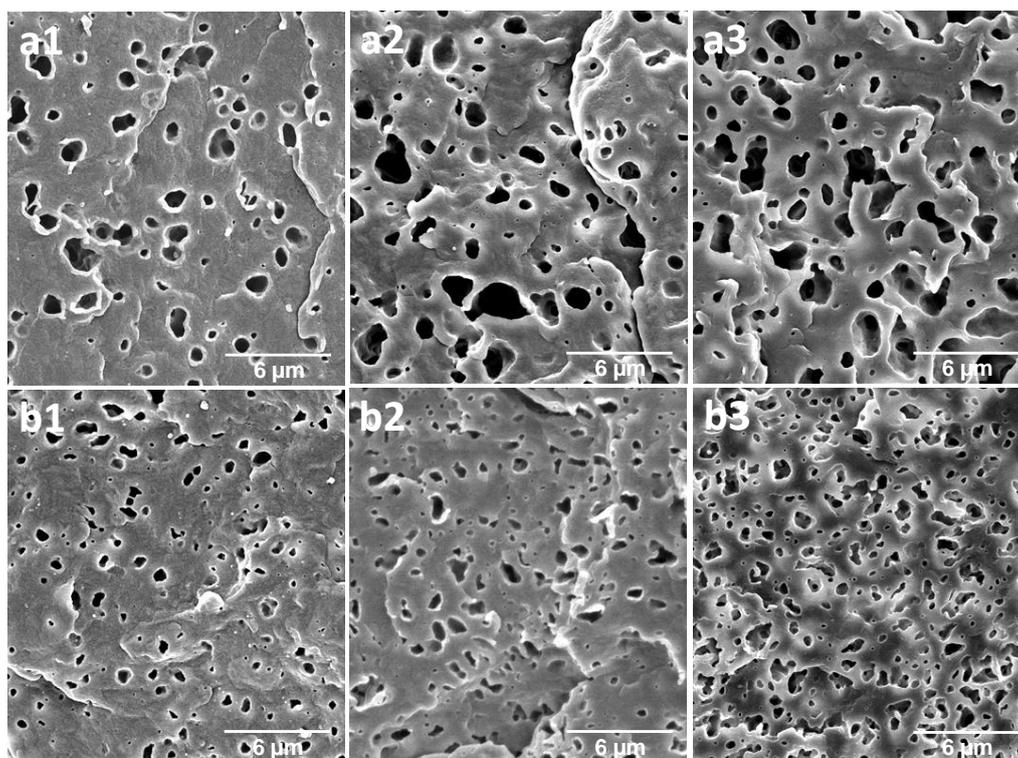


Figure 79 : Comparaison des morphologies MEB de mélanges PP(2)/EPDM-P obtenues : a) au Haake, b) au RMX® pour différentes compositions : 1) 80/20, 2) 70/30, 3) 60/40.

Une différence nette entre les deux procédés est observée au niveau de la morphologie de la phase dispersée. Les domaines extraits correspondant à la phase EPDM sont plus gros quelle que soit la composition pour des mélanges élaborés au Haake. L'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée conduit à la percolation de cette dernière et donc à la présence d'une structure continue vers 40 wt% d'EPDM, principalement obtenue par coalescence fibres-fibres [59].

La coalescence de la phase dispersée semble donc plus importante dans un mélangeur interne de type Haake alors que les mécanismes dispersifs semblent privilégiés dans le RMX®. Ceci est notamment mis en évidence par la présence de nombreux petits nodules (~100 nm) que l'on retrouve dans les mélanges PP/EPDM faits au RMX®, contrairement à ceux faits au Haake. Le mélange PP/EPDM 60/40 réalisé au RMX® (Figure 12b3) montre clairement une morphologie mixte composée d'une structure percolante ainsi que de nombreux petits nodules.

Ces morphologies observées sont en accord avec les mesures d'indices de continuité obtenues précédemment (cf. Figure 76) où une percolation plus lente pour un mélange PP/EPDM élaboré au RMX® avait été constatée. La présence de nombreux nodules de très faible diamètre quelle que soit la composition de la phase dispersée permet d'expliquer ce phénomène. En effet, grâce au très bon mélange dispersif mis en évidence dans le RMX®, ces nodules obtenus à partir de la rupture de plus grosses particules se retrouvent répartis de manière homogène dans tout le volume. Ces derniers, isolés du reste de la structure percolante, ne vont donc pas participer à la création d'une structure continue, ce qui se traduit par des indices de continuité plus faibles. La distribution

de taille des nodules d'EPDM pour des mélanges effectués au RMX® va dans ce sens avec une distribution bien plus étroite et centrée sur des plus petits diamètres pour des mélanges 80/20 et 60/40 réalisés au RMX® (Figure 13).

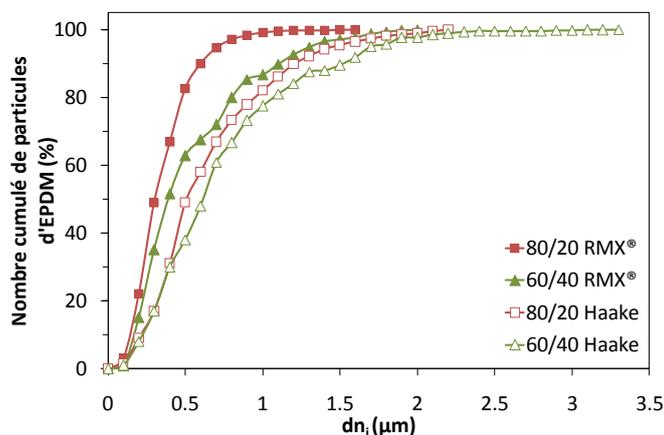


Figure 80 : Distribution de taille des nodules d'EPDM de mélanges PP/EPDM 80/20 et 60/40 – Comparaison entre le Haake et le RMX®.

La taille moyenne (D_n et D_v) des nodules d'EPDM obtenus par analyse d'images est représentée en Figure 81 en fonction de la concentration de la phase dispersée. Le système PP(2)/EPDM-P étudié montre clairement une augmentation de la coalescence avec la composition, caractérisée ici par une augmentation progressive de D_v . La coalescence de la phase dispersée est néanmoins sensiblement réduite dans le RMX® avec une taille des domaines correspondant à la phase EPDM systématiquement inférieure à celle obtenue au Haake, quelle que soit la composition. Ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse énoncée précédemment : le développement d'écoulements élongationnels généré dans le RMX® tend à favoriser les mécanismes de déformation/rupture de la phase dispersée vis-à-vis de la coalescence, entraînant ainsi une diminution globale de la taille des domaines de la phase dispersée.

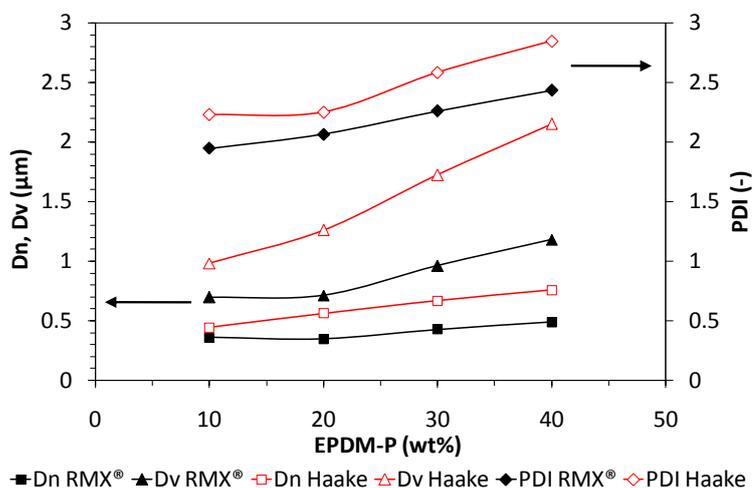


Figure 81 : D_n , D_v (μm) et indice de polydispersité de la phase dispersée (EPDM) en fonction de la composition – Comparaison entre le Haake et le RMX®.

Bhadane et al. [59] ont également mis en évidence une coalescence importante sur des systèmes PP/EPDM similaires. D'après les auteurs, ces hauts niveaux de coalescence observés sont plutôt inhabituels pour des mélanges de polymères à basse tension interfaciale. En effet, les mélanges PP/EPDM étant des mélanges à basse tension interfaciale de type I, la taille de la phase dispersée devrait être en théorie quasi-indépendante vis-à-vis de la composition [63]. Or certaines des caractéristiques mises en évidence dans cette étude pour ces mélanges (allure sigmoïdale de la courbe de continuité, seuil de percolation de la phase dispersée élevé, dépendance de la taille de la phase dispersée vis-à-vis de la composition) sont typiques de mélanges présentant une tension interfaciale élevée.

Marin et al. [68] ont étudié le développement de morphologies de systèmes PMMA/PC partiellement miscibles et ayant une tension interfaciale faible ($\sigma = 0.6$ mN/m). Les auteurs ont également constaté pour ces mélanges les mêmes propriétés atypiques mentionnées ci-dessus. Ces dernières ont été attribuées au caractère partiellement miscible de ces mélanges. Ainsi les anomalies observées expérimentalement dans cette étude et également constatées par Bhadane et al. [59] sur les mélanges PP/EPDM correspondent au comportement de *mélanges partiellement miscibles*. Cependant, ces derniers auteurs ont observé que les mélanges PP/EPDM étudiés devenaient complètement immiscibles lors du refroidissement du mélange. Contrairement au système PMMA/PC complètement amorphe, la nature semi-cristalline du PP joue ici un rôle important. Les mélanges PP/EPDM présentent ainsi les caractéristiques d'un système biphasique partiellement miscible lors du mélange à l'état fondu, au cours duquel les principales caractéristiques morphologiques du mélange sont établies. Ensuite, la nature semi-cristalline de la phase PP provoque la séparation de phase au cours du refroidissement. Il apparaît cependant que le refroidissement des mélanges PP/EPDM (sous eau froide) préserve l'empreinte de cette miscibilité partielle sur la morphologie finale du mélange [59].

2.2. Cas où la phase EPDM est continue

2.2.1. Comparaison des morphologies obtenues dans les deux procédés

La Figure 82 représente les morphologies de systèmes PP(2)/EPDM-P pour des compositions majoritaires de la phase EPDM (entre 50 et 70 wt%). Comme précédemment, une comparaison des morphologies obtenues dans le Haake (a1-a3) et dans le RMX® (b1-b3) est effectuée.

Tout d'abord, d'après les indices de continuité reportés en Figure 8, une continuité totale de la phase EPDM est obtenue à partir de 40 wt% pour les mélanges réalisés au Haake et à partir de 50 wt% pour les mélanges effectués au RMX®. De plus, étant donné la stabilité dimensionnelle de l'échantillon pour les compositions observées, la structure de la phase PP est continue à 100%. Les morphologies présentées sont donc à **100% co-continues**.

Bien entendu, aucune phase n'étant dispersée par définition, la quantification des domaines de phase par analyse d'images n'a pas pu être effectuée pour ces compositions. Cependant, à composition identique, on peut toutefois constater que des morphologies plus grossières sont développées dans le Haake. L'interconnectivité du réseau tridimensionnel formé par la phase PP restante après extraction semble ainsi plus importante dans le RMX[®]. Par réciprocity, on peut supposer la même tendance concernant la phase EPDM.

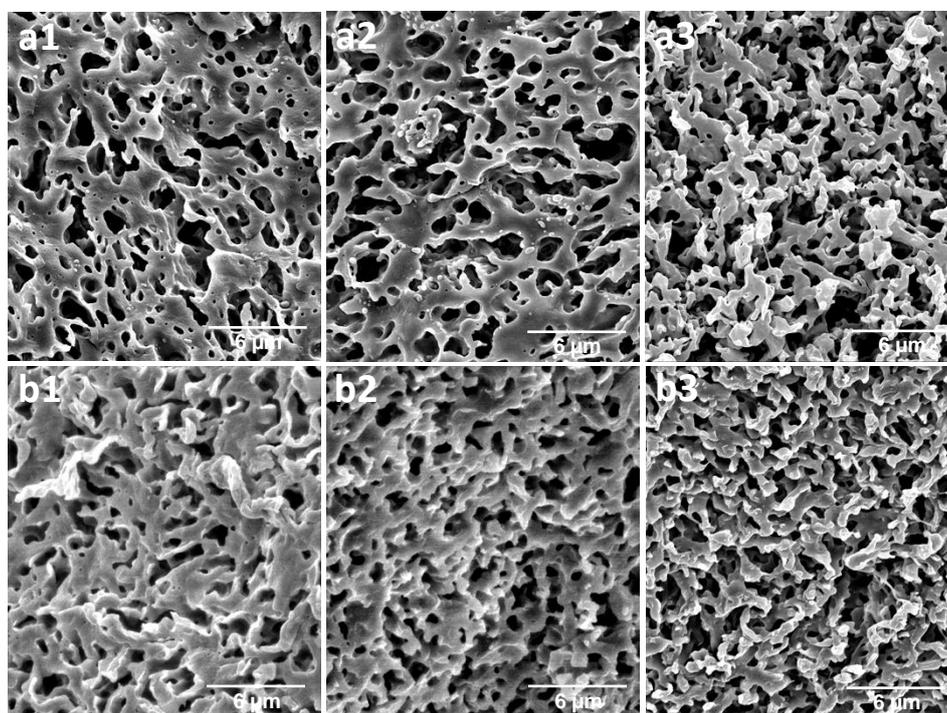


Figure 82 : Comparaison des morphologies co-continues MEB de mélanges PP(2)/EPDM-P obtenues : a) au Haake, b) au RMX[®] pour différentes compositions : 1) 50/50, 2) 40/60, 3) 30/70.

2.2.2. Morphologie particulière obtenue au RMX[®] (20/80)

Les expériences d'extraction de la phase EPDM servant à évaluer les indices de continuité de notre système ont permis de quantifier l'intervalle de co-continuité obtenus pour nos deux mélangeurs. La borne supérieure de cet intervalle a ainsi pu être définie comme la composition à partir de laquelle se produisait l'inversion de phase. Un décalage de l'inversion de phase d'environ 5 wt% vers les fortes concentrations en EPDM est ainsi observé pour le système PP/EPDM élaboré au RMX[®]. Ce résultat est intéressant dans la mesure où, pour ce type de mélange, la possibilité de pouvoir établir une morphologie co-continue stable contenant la fraction d'EPDM la plus importante représente un intérêt considérable, notamment lors de l'étape de réticulation dynamique classiquement réalisée par la suite [69] (cf. Chapitre 5).

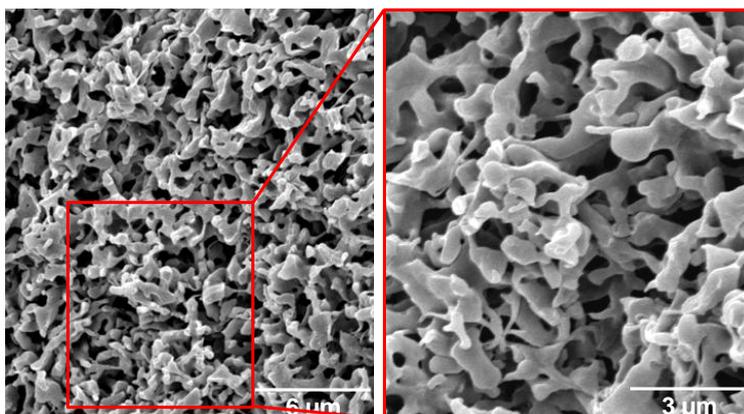


Figure 83 : Morphologies MEB d'un mélange PP(2)/EPDM-P 20/80 effectué au RMX® à 200°C

La percolation de la phase PP est ainsi obtenue à partir d'une concentration de 20 wt% de PP pour un mélange effectué dans le RMX® contre 25 wt% pour un mélange élaboré dans le Haake. Cette percolation rapide pour des faibles concentrations de la phase PP combinée à la très faible tension interfaciale du système suggère l'existence d'une morphologie fibrillaire stable, cette dernière permettant d'aboutir rapidement à une structure continue de la phase PP représentée en Figure 83.

La stabilité d'une fibre de PP dans une matrice EPDM peut être calculée selon la théorie développée par Tomotika [41]. Bhadane et al. [59] ont ainsi étudié la stabilité de fibres de PP dans une matrice d'EPDM et ont trouvé que le temps nécessaire à la rupture d'une fibre de PP était bien supérieur au temps classique de mise en œuvre (~10min), confirmant ainsi la présence d'une morphologie fibrillaire particulièrement stable.

3. ETUDE RHEOLOGIQUE DE LA CONTINUITE DE MELANGES PP/EPDM

Certaines limites liées aux techniques expérimentales employées (impossibilité d'extraire la phase PP sans altérer la phase EPDM, détermination des bornes des intervalles de co-continuité délicate) ne permettent malheureusement pas d'obtenir une information exhaustive concernant le développement de la co-continuité de mélanges PP/EPDM. Dans ce but, une étude expérimentale et théorique des propriétés viscoélastiques à basse fréquence de ces mélanges a été effectuée.

3.1. Propriétés viscoélastiques des mélanges PP/EPDM

Les propriétés viscoélastiques des matériaux de référence (PP, EPDM-P) ainsi que celles des mélanges correspondants ont été évaluées sur toute la gamme de composition. La Figure 84 représente l'évolution du module élastique G' ainsi que de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence. La viscosité complexe augmente avec la fraction d'EPDM jusqu'à une certaine composition (20/80) pendant que la zone terminale disparaît progressivement. Une décroissance de

la viscosité complexe est ensuite observée avec l'augmentation de la fraction d'EPDM. Le même comportement est observé pour le module élastique. Les propriétés rhéologiques coïncident donc à une certaine composition, cette dernière pouvant correspondre au démarrage de la continuité [70].

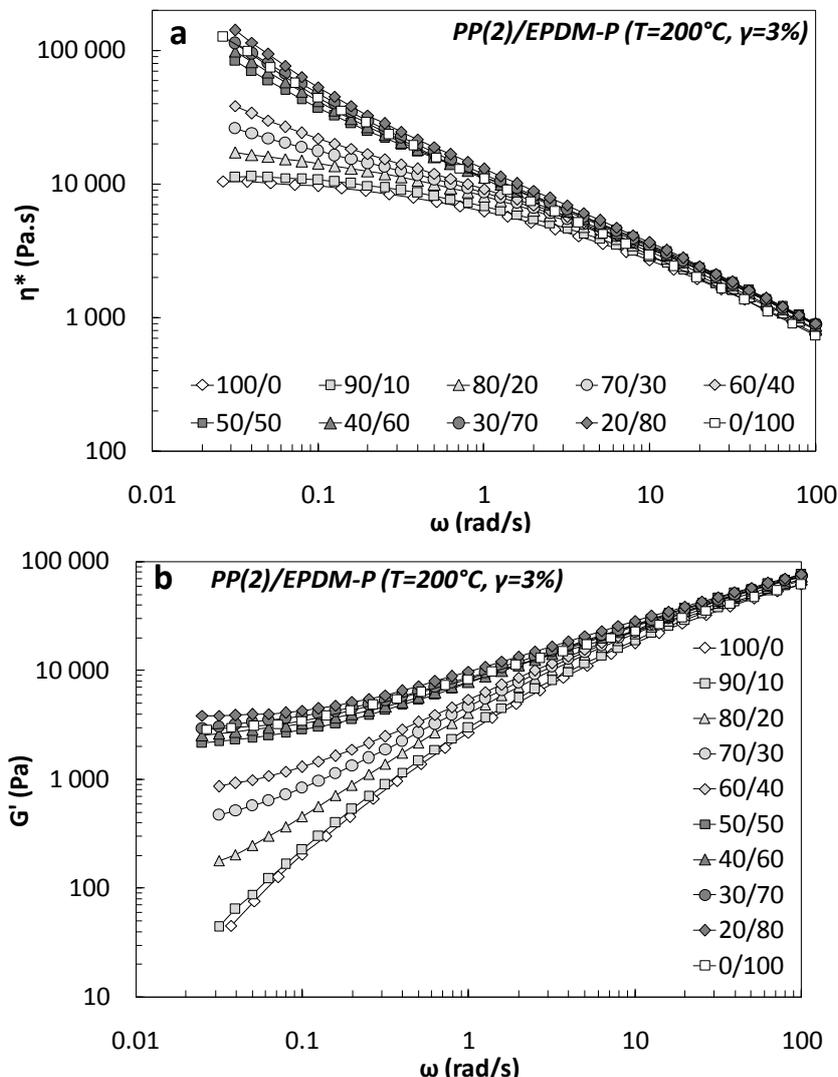


Figure 84 : a) Module élastique G' et b) viscosité complexe η^* à 200°C de mélanges PP(2)/EPDM-P effectués au RMX® sur toute la gamme de composition (0 à 100 wt%) – Balayage en Fréquence (T=200°C, $\gamma=3\%$).

3.2. Détection à partir du G'

Dans la littérature, de nombreuses études décrivant l'évolution du module élastique G' de mélanges de polymères immiscibles en fonction de la composition du mélange à la plus faible fréquence d'analyse possible ont montré la présence d'extremas attribués aux bornes de l'intervalle de co-continuité [11,16,19-21,23,25]. Néanmoins d'autres groupes de recherche n'ont observé qu'un seul maximum de G' pour toute la gamme de composition étudiée, ce dernier étant généralement assimilé à la composition à laquelle se produit l'inversion de phase [11,17,18,24].

La représentation du module élastique G' à basse fréquence ($\omega = 0.03162$ rad/s) en fonction de la composition est donnée en Figure 85. Un seul maximum est obtenu à 80 wt% d'EPDM, correspondant à la limite supérieure avant la désintégration de l'échantillon observée lors des mesures d'extraction THF. Ce maximum à 80 wt% d'EPDM semble en accord avec les résultats obtenus par Steinmann et al. [17,18] qui ont également observé l'existence d'un seul maximum pour un mélange PS/PMMA. Nous pouvons donc raisonnablement conclure que l'inversion de phase pour un système PP/EPDM effectué au RMX[®] se produit pour une concentration d'EPDM de 80 wt%.

Récemment, Shahbikian et al. [11] ont étudié le comportement élastique à basse fréquence en fonction de la composition de deux systèmes PP/EPDM non plastifié et plastifié (Figure 71b). Ils ont observé l'existence d'un seul maximum de G' pour le système plastifié correspondant à la composition où se situe l'inversion de phase. A l'opposé, aucun maximum n'a été détecté à cette composition pour le système non plastifié. Ils ont attribué ce phénomène à la très faible tension interfaciale existante entre le PP et l'EPDM ($\sigma = 0.3$ mN/m). L'excès d'élasticité due à l'interface est complètement masqué par l'élasticité de la phase élastomère et par conséquent, le suivi de G' à basse fréquence pour ce type de mélange donne des informations limitées concernant l'intervalle de co-continuité (seule la borne supérieure de l'intervalle est identifiable).

Ainsi, le suivi du module élastique G' peut constituer un bon critère pour l'évaluation de la co-continuité d'un mélange de polymères immiscibles. Néanmoins les différences constatées dans la littérature (existence d'un seul ou de deux maxima) peuvent être liées à la variabilité des systèmes biphasiques étudiés. Plus précisément, les propriétés viscoélastiques intrinsèques des composants mis en jeu, leur tension interfaciale et leurs conditions de mise en œuvre semblent jouer un rôle prépondérant au niveau de la sensibilité de ce critère.

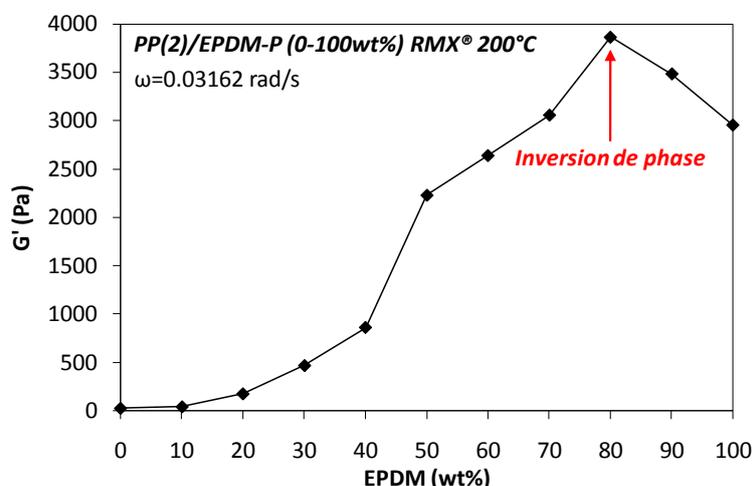


Figure 85 : Evolution du module élastique G' à basse fréquence ($\omega=0.03162$ rad/s) en fonction de la composition en EPDM.

3.3. Détection à partir de $\tan(\delta)$

La Figure 86 représente l'évolution de $\tan(\delta)$ pour en fonction de la composition à différentes fréquences. Comme indiqué précédemment, $\tan(\delta)$ semble atteindre une valeur constante indépendante de la fréquence à partir du point de gel. $\tan(\delta)$ décroît jusqu'à atteindre une valeur indépendante de la fréquence de sollicitation à partir de 50 wt% et s'étend jusqu'à 80 wt%. Au delà de 80 wt%, on observe une légère remontée de $\tan(\delta)$, indiquant la fin de l'existence d'une structure co-continue.

Shahbikian et al. [11] ont mis en évidence la difficulté de détecter la borne supérieure de l'intervalle de co-continuité pour des systèmes PP/EPDM non plastifiés. En effet, pour les mélanges immiscibles à faible tension interfaciale, l'excès d'élasticité provoqué par la déformation de l'interface (G'_{int}) est masqué par l'élasticité importante de la phase élastomère [71]. Ainsi, le $\tan(\delta)$ pour des mélanges non plastifiés ayant une forte concentration en phase élastomère reste indépendant de la fréquence jusqu'à 100 wt% d'EPDM (cf. Figure 72b). La plastification diminue ainsi l'écart entre les propriétés viscoélastiques du PP et de l'EPDM et évite ce phénomène d' « écran » de la phase élastomère majoritaire sur les propriétés finales à basse fréquence. Ainsi, notre système PP/EPDM étant plastifié (30phr) nous pouvons détecter la borne supérieure de l'intervalle de co-continuité qui se situe vers 80 wt%. Cette valeur est identique à celle obtenue par le suivi de G' où un maximum d'élasticité a été observé pour cette concentration. De plus, cette méthode permet clairement d'établir le démarrage de la continuité à 50 wt%, ce dernier n'étant pas identifiable lors du suivi du module élastique à basse fréquence.

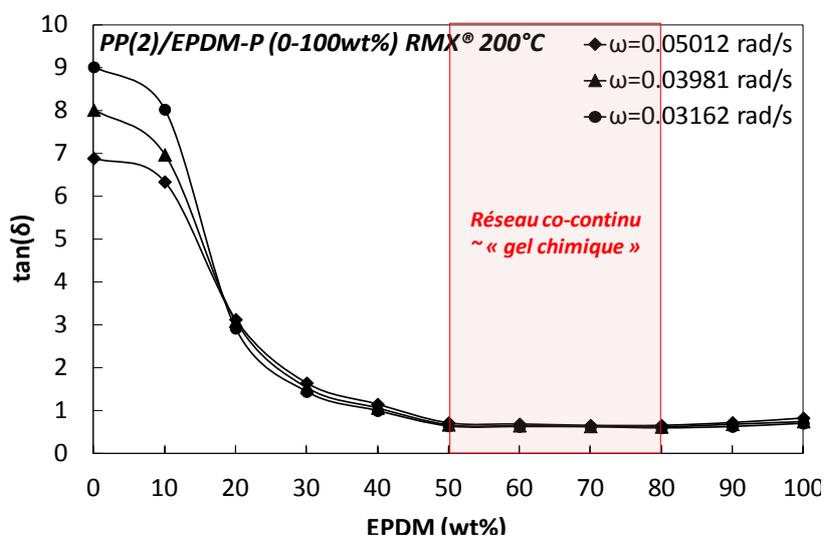


Figure 86 : Evolution du $\tan(\delta)$ en fonction de la composition en EPDM à différentes fréquences.

3.4. Modélisation du comportement rhéologique de mélanges PP/EPDM

Durant les dernières décennies, plusieurs modèles rhéologiques empiriques et semi-empiriques ont été développés afin de prédire la composition à laquelle se produisait l'inversion de phase. Ces modèles sont le plus fréquemment construits sur le rapport de viscosité ρ des deux constituants [8,16,31-34,37-40,43]. Cependant, la composante élastique des différents composants doit également être considérée car elle peut avoir un impact majeur, notamment sur les mélanges présentant un rapport d'élasticité important [44,45]. Compte-tenu de leur caractère semi-empirique, ces modèles sont pour la plupart basés sur des données expérimentales d'intervalles de co-continuité et dans certains cas nécessitent de connaître les dimensions des morphologies générées [43,46]. Ces modèles sont détaillées dans la partie bibliographique de ce chapitre.

3.4.1. Modèles basés sur le rapport de viscosité ρ

Les centres des intervalles de co-continuité (assimilés aux compositions d'inversion de phase) obtenus expérimentalement par extraction THF et par mesures en rhéométrie dynamique sont représentés en Figure 87 avec les différents modèles semi-empiriques existants. Le rapport de viscosité a été évalué arbitrairement à un taux de cisaillement constant ($\sim 26 \text{ s}^{-1}$) pour lequel $\rho = 0.8$. Les intervalles de co-continuité obtenus précédemment sont respectivement centrés autour d'une composition de 57.5 wt% pour le Haake et de 65 wt% pour le RMX[®]. Dans les deux cas et pour le rapport de viscosité considéré, l'ensemble des modèles rhéologiques sous-estiment la composition d'inversion de phase de notre système PP(2)/EPDM-P. Ces valeurs sont plutôt attendus pour des rapports de viscosité bien supérieurs à 1.

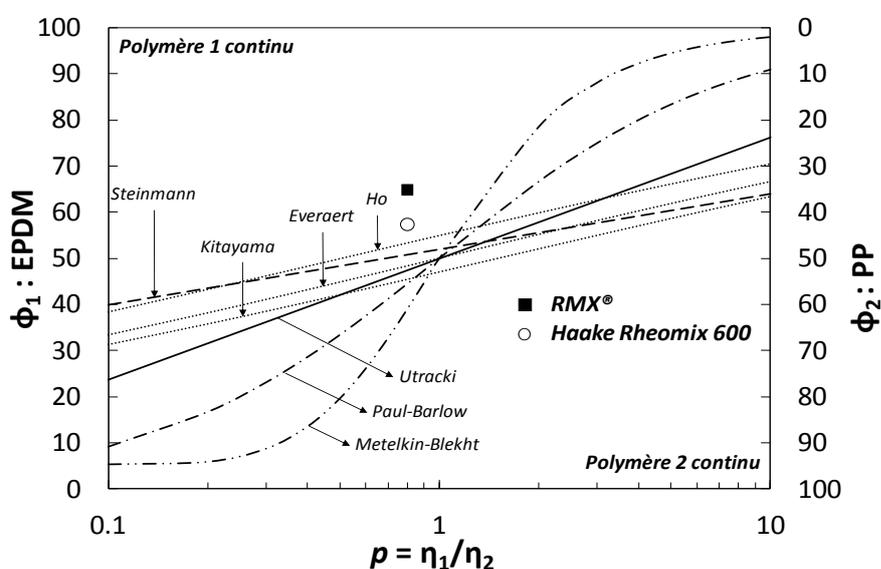


Figure 87 : Modèles semi-empiriques basés sur le rapport de viscosité ρ permettant de prédire l'inversion de phase et données expérimentales (calculées à taux de cisaillement constant) représentant le centre de l'intervalle de co-continuité.

Le modèle le plus proche semble être le modèle de Ho [38], initialement développé pour des mélanges thermoplastiques élastomères à base de polypropylène (PP/EPR et PP/SBR). Il apparaît donc logique que le comportement viscoélastique de mélanges PP/EPDM s'apparente à ce modèle. Ce modèle montre une faible dépendance de la composition d'inversion de phase vis-à-vis du rapport de viscosité et il s'agit du seul modèle à prévoir pour $p = 1$ une inversion de phase à une concentration en phase dispersée supérieure à 50 wt%.

Shahbikian et al. [11] ont également modélisés leurs systèmes PP/EPDM plastifiés ($p > 2$). Ils ont trouvé une bonne adéquation entre leurs résultats expérimentaux et le modèle d'Utracki [8], ce qui est classiquement observé pour les mélanges présentant un rapport de viscosité significativement différent de 1 [16,18,35]. Ce modèle a été modifié par les auteurs en fonction du seuil de percolation obtenu expérimentalement ($\phi_c = 39.9$ vol%). Ils ont ainsi obtenu une faible dépendance de l'inversion de phase par rapport à p , ce qui a été également constaté par Steinmann et al. [18] et Bhadane et al. [10].

L'influence du procédé sur la composition d'inversion de phase, déjà montrée précédemment, est clairement mise en évidence sur la Figure 20. En effet, l'inversion de phase obtenue au RMX[®] est très nettement sous-évaluée par les modèles existants, y compris le modèle de Ho. Ce résultat permet de mettre en évidence les limites de ces modèles exclusivement basés sur le rapport de viscosité : l'élasticité des composants, la tension interfaciale, ainsi que l'impact du procédé sur le développement et la stabilité des morphologies jouent incontestablement un rôle important dans la prédiction de l'inversion de phase.

3.4.2. Modèles basés sur le rapport d'élasticité

Compte tenu de la difficulté d'isoler l'effet de l'élasticité seule d'un mélange de polymères immiscibles, peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature permettant d'expliquer le rôle joué par la composante élastique sur l'inversion de phase. En se basant sur les rapports de G' et de $\tan(\delta)$, Bourry et Favis ont pu conclure que le composant le plus élastique tendait à encapsuler le moins élastique. Les résultats expérimentaux obtenus pour des mélanges PP(2)/EPDM-P effectués dans le Haake et dans le RMX[®] sont reportés en fonction des rapports de G' et de $\tan(\delta)$ des constituants et sont représentés en Figure 88.

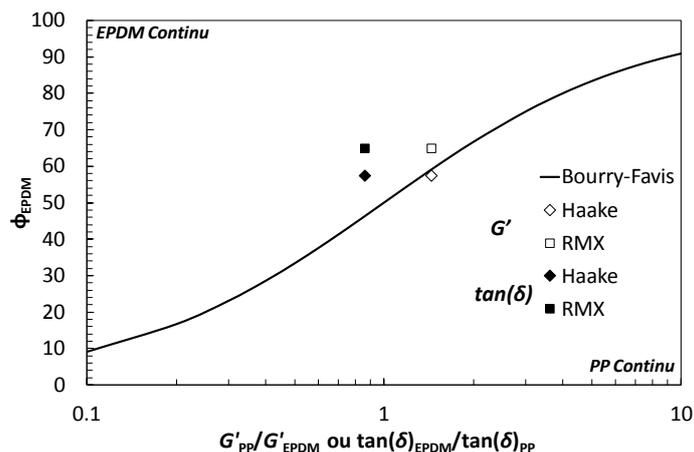


Figure 88 : Modèle de Bourry et Favis et données expérimentales (calculées à taux de cisaillement constant) représentant le centre de l'intervalle de co-continuité (en blanc : basé sur le rapport de G' , en noir : basé sur le rapport de $\tan(\delta)$).

Une bonne adéquation des données expérimentales avec le modèle de Bourry et Favis est obtenue lorsque celles-ci sont représentées en fonction du rapport de G' . Au contraire, le modèle sous-estime l'inversion de phase lorsque les données sont représentées en fonction du rapport de $\tan(\delta)$. Shahbikian et al. [11] ont observé le phénomène inverse avec une meilleure adéquation de leurs données expérimentales basées sur le rapport de $\tan(\delta)$. Ce rapport prenant à la fois en compte les composantes visqueuses et élastiques, les auteurs ont conclu que les données expérimentales obtenues en fonction du rapport de $\tan(\delta)$ fournissait une meilleure description du comportement viscoélastique du mélange. Sarazin et Favis [72] ainsi que Prochazka et al. [73] ont également observé cette tendance.

Cependant, il est important de noter que le système PP/EPDM plastifié étudié par Shahbikian et al. [11] possédait un rapport de viscosité élevé ($p > 2$). Dans notre cas le système PP(2)/EPDM-P étudié possède un rapport de viscosité très proche de 1. Compte tenu des résultats obtenus (Figure 20 et 21), nous pouvons alors formuler l'hypothèse suivante : pour un système PP/EPDM ayant un rapport de viscosité proche de l'unité, la composante élastique semble principalement contrôler l'inversion de phase.

3.5. Discussion sur les modèles visant à prédire l'intervalle de co-continuité

Malgré l'importante activité de recherche suscitée par les mélanges de polymères immiscibles, la majorité des modèles viscoélastiques développés ces trente dernières années restent limités à la prédiction d'émulsions diluées ou semi-diluées [27,28,74]. Afin de pouvoir modéliser les propriétés de structures co-continues, il est nécessaire de considérer l'interconnectivité des phases en présence ou, plus généralement, l'aire interfaciale générée.

En se basant sur ce principe, plusieurs approches basées sur le modèle pionnier de Doi-Ohta [75] ont été proposées afin de modéliser le comportement viscoélastique de structures co-continues

[21,76]. Ces modèles incorporent une composante liée à l'aire interfaciale générée ainsi qu'à la déformation de l'interface. Cependant, ces modèles échouent généralement dans la description du comportement viscoélastique de mélanges à faible tension interfaciale dont les composants présentent des comportements visqueux et élastique relativement différents, ce qui est typiquement le cas des mélanges thermoplastiques élastomères [71].

Sengers et al. [71] ont utilisé un modèle micro-mécanique (Veenstra-D) originellement proposé par Veenstra et al. [1] afin de modéliser le comportement rhéologique de mélanges PP/SEBS. Ce modèle, développé à la base afin de modéliser le module d'Young E de structures co-continues, consiste à représenter les deux phases en présence au sein d'une unité cubique afin de prendre en compte l'interconnectivité de ces deux phases dans les trois directions de l'espace (Figure 89). Ce modèle a été étendu au module complexe en cisaillement G^* de mélanges TPE :

$$G_{\text{Veenstra,D}}^* = \frac{a^2 b G_1^* + (a^3 + 2ab + b^3) G_1^* G_2^* + ab^2 G_2^*}{b G_1^* + a G_2^*} \quad (20)$$

Le facteur a est relié à la fraction volumique de la première phase par :

$$\varphi_1 = 3a^2 - 2a^3 \quad (21)$$

Réciproquement, $b = 1-a$. Ainsi, b est relié à la fraction volumique de la deuxième phase par :

$$\varphi_2 = 3b^2 - 2b^3 \quad (22)$$

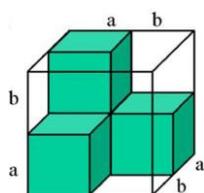


Figure 89 : Représentation schématique du modèle mécanique Veenstra-D [1]

Sengers et al. [71] ont également introduit un coefficient de distribution K du plastifiant ($K = 0$: tout le plastifiant est dans la phase élastomère, $K = \infty$: cas opposé). Shahbikian et al. [11] ont appliqué le modèle Veenstra-D pour des mélanges PP/EPDM non plastifiés et fortement plastifiés (100phr). De façon générale, les auteurs ont observé une bonne adéquation du modèle pour les mélanges PP/EPDM non plastifiés alors que, peu importe la valeur du coefficient de distribution K du plastifiant, le modèle surestimait le comportement élastique (G') du mélange plastifié. Cet échec du modèle pour les modèles plastifiés a été attribué au processus relativement lent de diffusion du plastifiant lors de la mise en œuvre du mélange conduisant à la formation d'une interphase plastifiée [11]. De ce fait, l'utilisation de ce modèle semble également peu adaptée à la description de nos mélanges PP/EPDM comprenant une part non négligeable de plastifiant (30phr).

CONCLUSIONS

La détermination de l'intervalle de co-continuité de mélanges PP(2)/EPDM-P a été réalisée au moyen de trois techniques différentes :

- l'extraction sélective au THF de la phase EPDM suivi de mesures gravimétriques
- l'observation par microscopie électronique à balayage des morphologies
- la rhéométrie dynamique à basse fréquence (suivi du module élastique G' et de $\tan(\delta)$)

L'influence du procédé de mélange (Haake vs. RMX[®]) sur le développement de la continuité de la phase EPDM a été évalué. Une courbe de continuité asymétrique et sigmoïdale a été obtenue quel que soit le procédé utilisé. Une percolation plus lente pour les mélanges PP/EPDM réalisés au RMX[®] a été mise en évidence. Cela se traduit par un démarrage de la continuité décalé de 10 wt% vers les hautes concentrations de la phase dispersée. Concernant la borne supérieure de l'intervalle de co-continuité, un décalage de l'inversion de phase de 5 wt% a également été observé au RMX[®]. Les intervalles de co-continuité sont respectivement compris entre 40 et 75 wt% pour le Haake et entre 50 et 80 wt% pour le RMX[®].

Les morphologies de ces mélanges couplées à une analyse d'images de la phase dispersée minoritaire ont permis de mettre en évidence une diminution de la coalescence lors de la mise en œuvre au RMX[®] (taille des domaines de la phase EPDM plus petits). La présence d'une morphologie mixte pour des concentrations élevées de la phase EPDM comprenant une structure percolante ainsi que des nodules de taille submicronique permet d'expliquer ce décalage de l'intervalle de continuité (Figure 90). L'efficacité dispersive du RMX[®] déjà mise en évidence lors du précédent chapitre et privilégiant les mécanismes de rupture/déformation vis-à-vis de la coalescence permettent de justifier ces résultats obtenus.

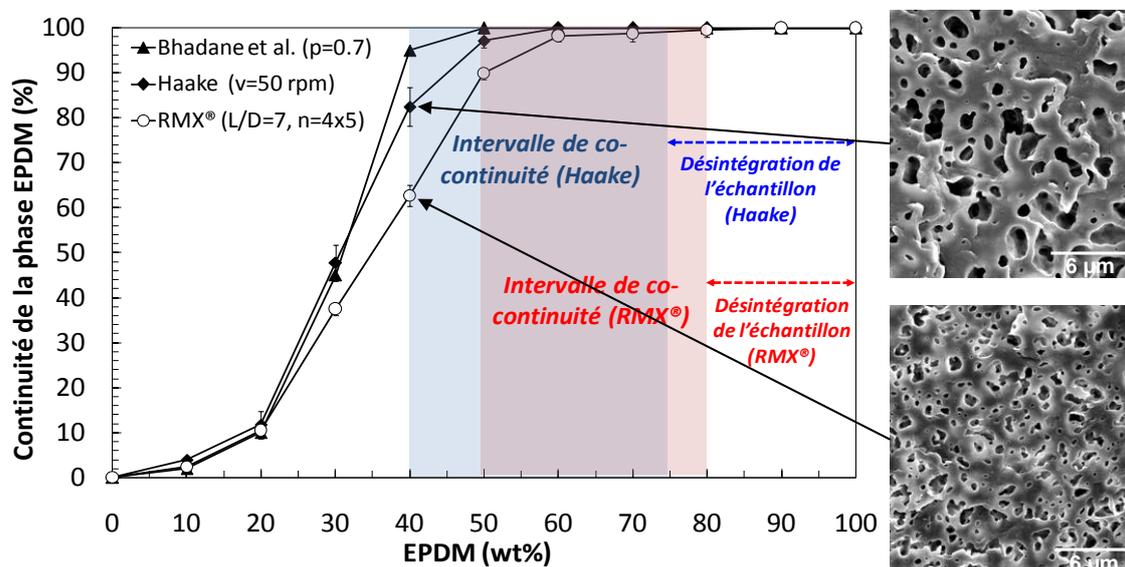


Figure 90 : Corrélation entre la morphologie et la continuité de la phase EPDM

L'intervalle de co-continuité obtenu au RMX® (50 – 80 wt%) obtenu par la méthode d'extraction au THF a été confirmé avec succès grâce à l'approche rhéologique de gel chimique basée sur la détection de la co-continuité par le $\tan(\delta)$. La superposition des données obtenues par ces deux méthodes est représentée en Figure 91. Cette méthode rhéologique permet ainsi de fournir des données complètes concernant l'intervalle de co-continuité d'un mélange de polymères immiscibles, notamment lorsque l'extraction sélective d'une des phases n'est pas réalisable.

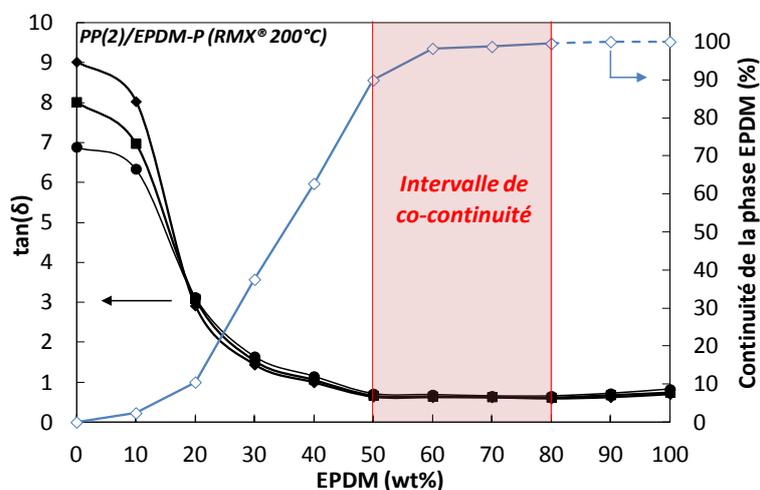


Figure 91 : Superposition de la courbe de continuité de la phase EPDM obtenue au RMX® (trait plein : PP phase continue, trait pointillé : EPDM phase continue) avec les valeurs de $\tan(\delta)$ obtenues à différentes fréquences.

La plupart des modèles rhéologiques existants basés sur le rapport de viscosité sous-estiment la composition à laquelle a lieu l'inversion de phase de nos mélanges PP/EPDM. Le modèle le plus proche semble être le modèle de Ho, initialement développé pour des mélanges TPE.

Le modèle développé par Bourry et Favis basé sur le rapport d'élasticité G' prédit bien l'inversion de phase de notre système, indiquant ainsi le rôle prépondérant jouée par la phase élastomère dans le développement de morphologies co-continues.

Néanmoins, ces modèles permettent seulement de prédire une composition unique à laquelle se produit l'inversion de phase, alors qu'en réalité une co-continuité complète peut être atteinte avant et après ce point (intervalle de co-continuité). De plus le rôle majeur de la tension interfaciale et des conditions opératoires lors de l'élaboration du mélange ne sont à aucun moment pris en compte. A ce titre, le modèle semi-prédictif de Willemsse doit être considéré car il permet de déterminer les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle de co-continuité. Une meilleure compréhension des mécanismes liés au développement de ces structures co-continues (formation de feuillets, rupture de gouttes, coalescence) permettrait de rendre ainsi le modèle 100% prédictif.

Le modèle Venstra-D issu de la simulation micromécanique et adapté avec succès pour la prédiction du comportement rhéologique de mélanges TPE constitue une alternative séduisante. Néanmoins ce modèle échoue dans la description des systèmes PP/EPDM plastifiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H. Veenstra, P.C.J. Verkooijen, B.J.J. Van Lent, J. Van Dam, A.P. De Boer, and A.P.H.J. Nijhof, *Polymer*, **41(5)**, 1817 (2000).
2. F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jerome, R. Deltour, F. Brouers, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **28(5)**, 1559 (1995).
3. B.D. Favis, "Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends", in *Polymer Blends Volume 1: Formulation* D.R. Paul and C.B. Bucknall, Eds., Wiley, New-York (2000)
4. P. Potschke and D.R. Paul, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, **43(1)**, 87 (2003).
5. W.P. Gergen, R.G. Lutz, and S. Davidson, "Hydrogenated block copolymers in thermoplastic elastomer interpenetrating networks", in *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review* N.R. Legge, G. Holden, and H.E. Schroeder, Eds., Hanser Publishers, Munich (1987)
6. J. Lyngaae-Jorgensen, K.L. Rasmussen, E.A. Chtcherbakova, and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **39(6)**, 1060 (1999).
7. J. Lyngaae-Jorgensen and L.A. Utracki, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48**, 189 (1991).
8. L.A. Utracki, *J. Rheol.*, **35(8)**, 1615 (1991).
9. G. Martin, C. Barres, P. Sonntag, N. Garois, and P. Cassagnau, *Mater. Chem. Phys.*, **113(2-3)**, 889 (2009).
10. P.A. Bhadane, M.F. Champagne, M.A. Huneault, F. Tofan, and B.D. Favis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44(14)**, 1919 (2006).
11. S. Shahbikian, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M.D. Ellul, H.P. Nadella, J. Cheng, and P. Shirodkar, *Polym. Eng. Sci.*, **51(11)**, 2314 (2011).
12. C.H. Arns, M.A. Knackstedt, A.P. Roberts, and V.W. Pinezewski, *Macromolecules*, **32(18)**, 5964 (1999).
13. H. Verhoogt, J. van Dam, A.P. de Boer, A. Draaijer, and P.M. Hout, *Polymer*, **34(6)**, (1993).
14. P. Sengupta and J.W.M. Noordermeer, *Polymer*, **46(26)**, 12298 (2005).
15. P. Sengupta and J.W.M. Noordermeer, *Macromol. Rapid Commun.*, **26(7)**, 542 (2005).
16. T.S. Omonov, C. Harrats, P. Moldenaers, and G. Groeninckx, *Polymer*, **48(20)**, 5917 (2007).
17. S. Steinmann, W. Gronski, and C. Friedrich, *Rheol. Acta*, **41(1)**, 77 (2002).
18. S. Steinmann, W. Gronski, and C. Friedrich, *Polymer*, **42(15)**, 6619 (2001).
19. J.A. Galloway and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **44(4)**, 714 (2004).
20. J. Huitric, P. Médéric, M. Moan, and J. Jarrin, *Polymer*, **39(20)**, 4849 (1998).
21. M. Castro, C. Carrot, and F. Prochazka, *Polymer*, **45(12)**, 4095 (2004).
22. M. Castro, F. Prochazka, and C. Carrot, *J. Rheol.*, **49(1)**, 149 (2005).
23. S. Chaput, C. Carrot, M. Castro, and F. Prochazka, *Rheol. Acta*, **43(5)**, 417 (2004).
24. C. Weis, J. Leukel, K. Borkenstein, D. Maier, W. Gronski, C. Friedrich, and J. Honerkamp, *Polym. Bull.*, **40(2)**, 235 (1998).
25. J. Portal, C. Carrot, J.C. Majeste, S. Cocard, V. Pelissier, K. Baran, and I. Anselme-Bertrand, *Polym. Eng. Sci.*, **48(6)**, 1068 (2008).
26. D. Graebing and R. Muller, *J. Rheol.*, **34(2)**, 193 (1990).
27. D. Graebing, R. Muller, and J.F. Paliarne, *Macromolecules*, **26(2)**, 320 (1993).
28. J.F. Paliarne, *Rheol. Acta*, **29(3)**, 204 (1990).
29. I. Vinckier and H.M. Laun, *Rheol. Acta*, **38(4)**, 274 (1999).
30. J.A. Galloway, M.D. Montminy, and C.W. Macosko, *Polymer*, **43(17)**, 4715 (2002).
31. G.N. Avgeropoulos, F.C. Weissert, P.H. Biddison, and G.G.A. Boehm, *Rubber Chem. Technol.*, **49(1)**, 93 (1976).
32. D.R. Paul and J.W. Barlow, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **18(1)**, 109 (1980).
33. G.M. Jordhamo, J.A. Manson, and L.H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26(8)**, 517 (1986).
34. I.S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28(12)**, 796 (1988).
35. N. Mekhilef and H. Verhoogt, *Polymer*, **37(18)**, 4069 (1996).
36. B.D. Favis and J.P. Chalifoux, *Polymer*, **29(10)**, 1761 (1988).
37. V. Everaert, L. Aerts, and G. Groeninckx, *Polymer*, **40(24)**, 6627 (1999).
38. R.M. Ho, C.H. Wu, and A.C. Su, *Polym. Eng. Sci.*, **30(9)**, 511 (1990).
39. N. Kitayama, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, **41(22)**, 8041 (2000).
40. V.I. Metelkin and V.S. Blekht, *Kolloidn Zh.*, **46(3)**, 425 (1984).
41. S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **150(870)**, 322 (1935).
42. I.M. Krieger and T.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3(1)**, 137 (1959).
43. A. Luciani and J. Jarrin, *Polym. Eng. Sci.*, **36(12)**, 1619 (1996).
44. H. Van Oene, *J. Colloid Interface Sci.*, **40(3)**, 448 (1972).

45. D. Bourry and B.D. Favis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36(11)**, 1889 (1998).
46. R.C. Willemse, A. Posthuma De Boer, J. Van Dam, and A.D. Gotsis, *Polymer*, **39(24)**, 5879 (1998).
47. M.M. Cross, A. Kaye, J.L. Stanford, and R.F.T. Stepto, *Polym. Mater. Sci. Eng., Proc. of the ACS*, **49**, 531 (1983).
48. D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, and L. Aerts, *Polymer Engineering & Science*, **30(22)**, 1474 (1990).
49. K. Dedecker and G. Groeninckx, *Polymer*, **39(21)**, 4993 (1998).
50. P. Pötschke and D.R. Paul, *Macromol. Symp.*, **198(1)**, 69 (2003).
51. S. Wu, *Polymer*, **26(12)**, 1855 (1985).
52. A. Van Der Wal, R. Nijhof, and R.J. Gaymans, *Polymer*, **40(22)**, 6031 (1999).
53. A. Van Der Wal, A.J.J. Verheul, and R.J. Gaymans, *Polymer*, **40(22)**, 6057 (1999).
54. Z. Bartczak, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer*, **40(9)**, 2331 (1999).
55. A.G.C. Machiels, K.F.J. Denys, J. Van Dam, and A.P. De Boer, *Polym. Eng. Sci.*, **36(19)**, 2451 (1996).
56. R.C. Willemse, A. Speijer, A.E. Langeraar, and A. Posthuma de Boer, *Polymer*, **40(24)**, 6645 (1999).
57. F. Gubbels, R. Jerome, P. Teyssie, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parente, and J.L. Bredas, *Macromolecules*, **27(7)**, 1972 (1994).
58. S.C. George and S. Thomas, *Prog. Polym. Sci.*, **26(6)**, (2001).
59. P.A. Bhadane, M.F. Champagne, M.A. Huneault, F. Tofan, and B.D. Favis, *Polymer*, **47(8)**, 2760 (2006).
60. P. Van Puyvelde and P. Moldenaers, "Rheology-Morphology Relationships in Immiscible Polymer Blends", in *Micro- and Nanostructured Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces* C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Eds., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton (2006)
61. J. Reignier, B.D. Favis, and M.-C. Heuzey, *Polymer*, **44(1)**, 49 (2003).
62. C. Tufano, G.W.M. Peters, P. van Puyvelde, and H.E.H. Meijer, *J. Colloid Interface Sci.*, **328(1)**, 48 (2008).
63. J. Li, P.L. Ma, and B.D. Favis, *Macromolecules*, **35(6)**, 2005 (2002).
64. R.C. Willemse, A. Posthuma De Boer, J. Van Dam, and A.D. Gotsis, *Polymer*, **40(4)**, 827 (1999).
65. H. Veenstra, J. Van Dam, and A. Posthuma De Boer, *Polymer*, **41(8)**, 3037 (2000).
66. G. Martin, C. Barres, P. Sonntag, N. Garois, and P. Cassagnau, *Eur. Polym. J.*, **45(11)**, 3257 (2009).
67. J. Ville, Alliances de thermoplastiques immiscibles PE/PA chargés de nanoparticules d'argile : Relations Structure-Morphologie-Rheologie, Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale (2009)
68. N. Marin and B.D. Favis, *Polymer*, **43(17)**, 4723 (2002).
69. H.J. Radosch, "Phase morphology of dynamically vulcanized thermoplastic vulcanizates", in *Micro- and Nanostructured Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces* C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Eds., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton (2006)
70. J. Peon, J.F. Vega, B. Del Amo, and J. Martinez-Salazar, *Polymer*, **44(10)**, 2911 (2003).
71. W.G.F. Sengers, P. Sengupta, J.W.M. Noordermeer, S.J. Picken, and A.D. Gotsis, *Polymer*, **45(26)**, 8881 (2004).
72. P. Sarazin and B.D. Favis, *Biomacromolecules*, **4(6)**, 1669 (2003).
73. F. Prochazka, R. Dima, J.C. Majeste, and C. Carrot, *e-Polymers*, **040**, (2003).
74. C.L. Tucker III and P. Moldenaers, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **34**, 177 (2002).
75. M. Doi and T. Ohta, *J. Chem. Phys.*, **95(2)**, 1242 (1991).
76. H.M. Lee and O.O. Park, *J. Rheol.*, **38(5)**, 1405 (1994).

**V. CHAPITRE 5 : RETICULATION DYNAMIQUE DE
MELANGES PP/EPDM DANS LE RMX®**

INTRODUCTION

Ce chapitre présente la réalisation de matériaux thermoplastiques vulcanisés (**TPV**) à base de mélange PP/EPDM par un procédé d'élaboration original : le RMX®. Ces matériaux sont réticulés dynamiquement au moyen d'une résine phénolique. Nous avons pu étudier lors du précédent chapitre comment évaluer l'intervalle de co-continuité de mélanges PP/EPDM non réticulés dans le RMX®. Ces morphologies co-continues vont constituer le point de départ pour l'élaboration de ces matériaux TPV.

L'étape de réticulation dynamique qui se déroule au cours de l'étape de mélange est primordiale afin de conférer au matériau ses propriétés élastiques finales. Cependant, cette étape va également induire des changements morphologiques majeurs qui vont avoir un impact considérable sur les propriétés finales du matériau formé. Le contrôle de cette étape de réticulation et notamment l'influence du procédé de mise en œuvre sur les propriétés élastiques finales représente donc ici un sujet d'étude particulièrement intéressant.

Tout d'abord, une présentation succincte de l'état de l'art concernant les matériaux TPV et leur chimie de réticulation sera effectuée. Ce domaine étant très vaste, cette dernière sera majoritairement axée sur les relations morphologies-propriétés de ces matériaux particulièrement complexes.

Une seconde partie détaillera le dispositif expérimental et la procédure originale développés au cours de cette thèse afin de pouvoir réaliser cette étape de réticulation dynamique dans notre mélangeur RMX® à forte composante élongationnelle.

Enfin, les morphologies ainsi que les propriétés viscoélastiques et mécaniques de ces TPV seront comparés à celles obtenues dans un mélangeur interne de type Haake, classiquement utilisé en laboratoire pour la formulation et le développement de ce type de matériaux. Ce type de dispositif est également utilisé à l'échelle industrielle pour la production de ces matériaux TPV. L'impact du procédé sur les morphologies finales et plus particulièrement sur l'inversion de phase au cours de l'étape de réticulation dynamique fera l'objet d'une attention toute particulière.

I. ETAT DE L'ART

1. Définition

Les TPV constituent une classe particulière de la famille des thermoplastiques élastomères (TPE). Lors de la mise en œuvre de ces derniers, la phase élastomère présente au sein du mélange est réticulée dynamiquement. Cette élaboration s'effectue en deux étapes [1,2] :

- le mélange à l'état fondu d'une phase thermoplastique (PP) et d'une phase élastomère (EPDM) non miscibles : cette étape permet de générer la morphologie de départ (généralement une morphologie co-continue)
- la réticulation sélective de la phase élastomère pendant le mélange en présence du thermoplastique. On parle alors de « **réticulation dynamique** » ou de « vulcanisation *in-situ* ».

La réticulation dynamique permet ainsi d'aboutir à des particules d'EPDM réticulées et dispersées au sein d'une phase thermoplastique. L'existence de cette phase thermoplastique continue permet d'expliquer la facilité de mise en œuvre des TPV ainsi que leur recyclabilité. Les propriétés élastiques sont apportées par les particules d'EPDM réticulées et séparées entre elles par des zones fines de thermoplastique. Une morphologie typique d'un mélange PP/EPDM réticulé est représentée en Figure 92.

Le fait de pouvoir réticuler pendant l'étape de mélange est essentiel afin d'obtenir des matériaux TPV ayant des propriétés optimales. Les premières recherches à ce sujet ont été initiées par Gessler et Haslett [3] dans les années 60. Ensuite, en modifiant la quantité de catalyseur introduite, Fischer a élaboré des mélanges partiellement réticulés avant et pendant la phase de mélange avec le thermoplastique [4,5]. Des propriétés significativement améliorées ont été observées pour des mélanges réticulés au cours de la phase de mélange.

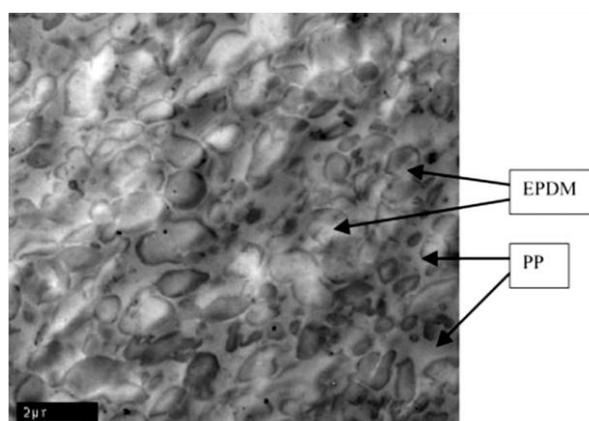


Figure 92 : Morphologie d'un mélange PP/EPDM 50/50 réticulé dynamiquement au moyen d'une résine phénolique [6].

2. Chimie de réticulation

Certaines propriétés mécaniques, notamment l'élasticité, sont considérablement améliorées lorsque le degré de réticulation augmente (augmentation du nombre de liaisons intermoléculaires ou « ponts ») tandis que d'autres se dégradent, comme indiqué en Figure 93. De façon générale, un degré de réticulation élevé permet d'augmenter l'élasticité du matériau mais diminue les propriétés à la rupture au-delà d'un certain seuil.

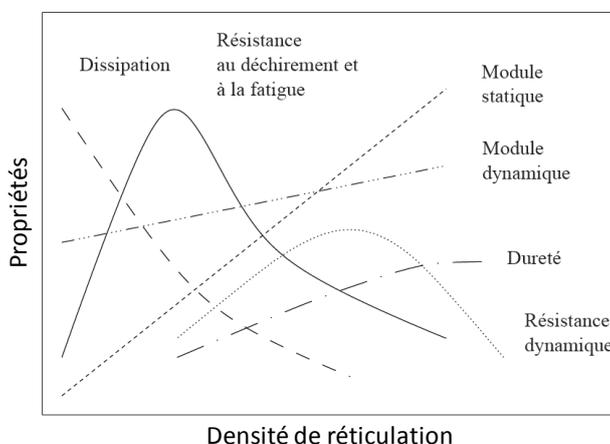


Figure 93 : Influence de la densité de réticulation sur les différentes propriétés mécaniques finales [7].

Le but ici n'est pas d'établir une liste exhaustive de toutes les chimies de réticulation possibles mais de présenter les principales utilisées industriellement afin de comparer les propriétés finales du TPV liées à ces différents systèmes de réticulation. Les 3 grandes familles de systèmes de réticulation sont :

- les systèmes à base de soufre
- les peroxydes organiques assistés de co-agents
- les résines phénoliques

2.1. La vulcanisation (ou réticulation par ponts de soufre)

Historiquement la *vulcanisation*, c'est-à-dire la réticulation au soufre a été la première à être utilisée, notamment dans la fabrication des pneumatiques. Elle s'applique aux élastomères présentant une insaturation et permet la formation d'un réseau 3D continu grâce à des ponts sulfures plus ou moins longs (Figure 94). Elle s'effectue généralement en présence d'activateurs et d'accélérateurs qui permettent d'accroître significativement la vitesse de vulcanisation mais aussi de mieux contrôler la structure du réseau formé en réduisant la longueur des liaisons intermoléculaires et en évitant la formation de cycles sulfures S_8 . La formulation d'un système de réticulation à base de soufre est donc relativement complexe. On distingue :

- le **soufre**
- un **activateur** (traditionnellement le ZnO reste le plus utilisé)

- un ou deux **accélérateurs** : les plus utilisés restent à ce jour des dérivés dithiocarbamates, thiurames, thiazoles, sulfénamides ou guanidines [8]. En général un couple d'accélérateur est utilisé, chacun ayant une température de décomposition spécifique. On parle alors d'accélérateurs à action différée.
- un **acide gras** (acide stéarique) afin de solubiliser l'oxyde de zinc.

Tout en étant répandus et bon marché, les TPV à base de soufre présentent néanmoins des problèmes de stabilité thermique liée aux liaisons covalentes intermoléculaires C-S et S-S moins stables que des liaisons C-C.

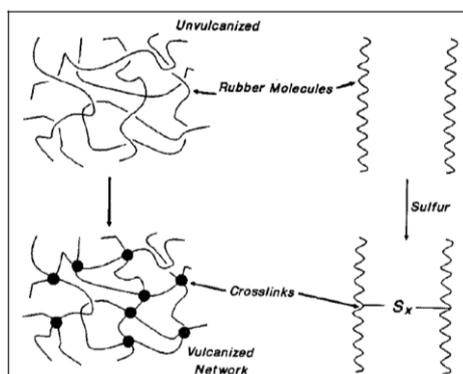


Figure 94 : Formation d'un réseau élastomère tridimensionnel par des ponts sulfures de longueur variable S_x avec $x=1$ à 8. D'après [9].

2.2. La réticulation par des peroxydes organiques

Les peroxydes organiques et plus particulièrement les peroxydes de dialkyle tels que le peroxyde de dicumyle (DCP) sont principalement utilisés dans la réticulation de TPV. On peut également citer les peroxyacétals et les peroxyesters.

L'intérêt des peroxydes organiques est double : ils permettent d'une part de réticuler des élastomères peu ou pas insaturés (cas des EPM par exemple) et assurent une meilleure stabilité thermique ainsi qu'une meilleure résistance au vieillissement par la formation de liaisons intermoléculaires C-C via un processus radicalaire. Malgré la grande stabilité thermique apportée par la présence de ces liaisons C-C, les peroxydes présentent l'inconvénient de pouvoir également réagir avec la phase thermoplastique, affectant ainsi les propriétés générales de l'ensemble. Dans le cas du PP, les radicaux générés vont attaquer les hydrogènes tertiaires présents (transfert d'hydrogène) conduisant à la scission des chaînes de PP. La réticulation par peroxydes peut également former des copolymères à blocs PP-EPDM agissant comme des compatibilisants à l'interface entre les deux phases.

2.3. La réticulation par résine phénolique

Il s'agit du système de réticulation choisi au cours de cette thèse. Pour plus d'informations sur la résine phénolique choisie et son mécanisme de réticulation, se reporter au *Chapitre 1*.

Généralement, la résine phénolique est employée en présence d'un activateur acide, tel que le dichlorure d'étain (SnCl_2). Dans notre cas, nous utilisons une résine phénolique bromo-activée évitant l'emploi de SnCl_2 . Ces résines phénoliques sont très efficaces pour la réticulation des élastomères présentant des diènes non conjugués tels que l'EPDM. Elles vont ainsi former des structures pontées de type méthylène/méthylène ou méthylène/chroman ring particulièrement stables [10,11]. Une étude a montré que dans le cas de l'EPDM contenant l'éthylidène norbornène (ENB) comme diène, le mécanisme de réticulation conduisait essentiellement à la formation de ponts méthylène/chroman [12].

Les TPV réticulés à l'aide de résines phénoliques présentent une très bonne résistance au vieillissement ainsi qu'une excellente stabilité thermique. Ces résines ont également l'avantage de réticuler sélectivement la phase EPDM sans altération de la phase PP, contrairement aux peroxydes. Les principaux désavantages sont la décoloration et la prise d'humidité [10].

3. Mécanisme d'inversion de phase

En comparaison avec des mélanges PP/EPDM non réticulés, les TPV possèdent donc une élasticité accrue ainsi qu'une meilleure résistance aux solvants organiques et aux huiles [13]. De plus le procédé de réticulation dynamique peut permettre à la phase élastomère de rester sous forme dispersée, et cela même pour des fractions volumiques en EPDM supérieures à 0.5. En effet, la viscosité de la phase élastomère augmente progressivement au cours de la réticulation affectant ainsi la continuité de cette phase, ce qui mène généralement à une *inversion de phase* (Figure 95) : la phase élastomère initialement majoritaire devient dispersée sous l'effet de l'augmentation sélective de la viscosité de la phase élastomère et des contraintes liées au mélange. La phase thermoplastique (PP), bien que minoritaire reste continue, préservant ainsi la facilité de mise en œuvre.

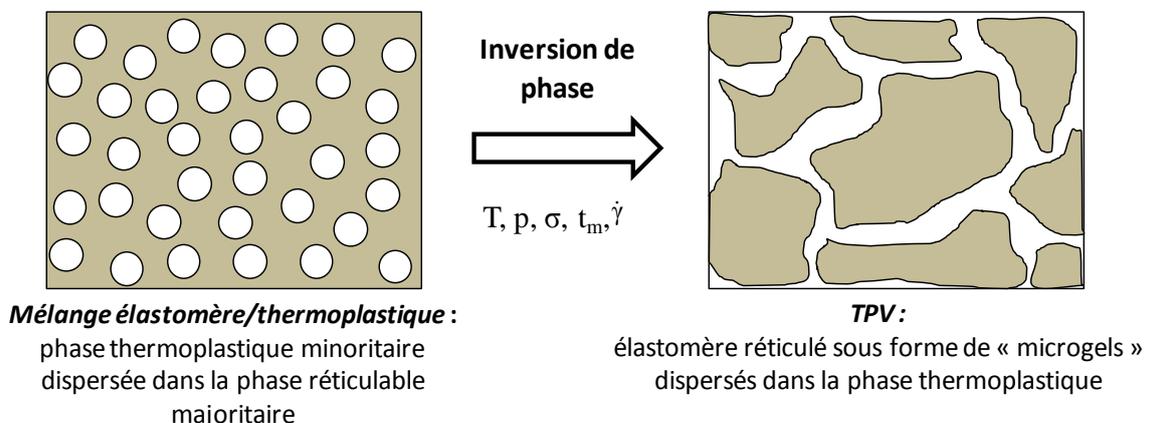


Figure 95 : Représentation schématique du développement morphologique au cours de la réticulation d'un mélange PP/EPDM en fonction des paramètres procédés ($\dot{\gamma}$: taux de cisaillement, p : avancement de la réticulation, T : température de la matière, σ : tension interfaciale). Adapté de [15].

Ainsi, une fraction volumique trop importante d'EPDM et/ou un rapport de viscosité/élasticité entre les deux phases trop faible (lié par exemple à une densité de réticulation trop faible) va mener à une inversion de phase incomplète, qui résulte généralement en une morphologie co-continue aux propriétés rhéologiques/mécaniques inférieures [14].

La morphologie finale d'un TPV résulte donc d'interactions complexes entre [16] :

- les **propriétés intrinsèques des matériaux mis en œuvre** (rapport de viscosité et d'élasticité, composition, tension interfaciale)
- les **conditions de mise en œuvre** (temps de mélange, température, taux de déformation en cisaillement et en élongation...)
- le **système réactif** intervenant lors de la mise en œuvre (nature de l'agent de réticulation, mécanisme réactionnel, cinétique, densité de réticulation)

Ces interactions schématisées sur la Figure 96 montrent que les propriétés finales du matériau sont dépendent d'une part des trois paramètres principaux listés ci-dessus mais aussi et surtout des interactions transverses pouvant exister entre eux. Ainsi la *thermodynamique* (énergie libre, tension interfaciale), la *rhéologie* (évolution des rapports de viscosité et d'élasticité au cours du mélange) et la *chimie de réticulation* (avancement de la cinétique de réticulation, compatibilisation interfaciale...) auront un impact sur la structuration et la morphologie finale du TPV et donc sur ses propriétés. La compréhension du développement des morphologies de TPV est donc primordiale et a fait l'objet d'importantes recherches à la fois académiques et industrielles.

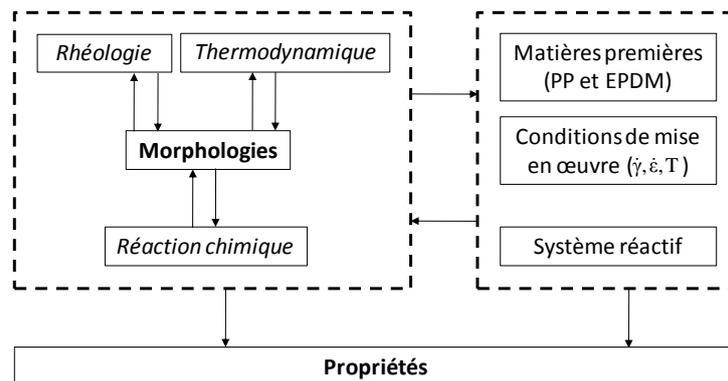


Figure 96 : Schéma illustrant les relations entre la structure et les propriétés des TPV ainsi que les différentes interactions entre les paramètres mis en jeu. D'après [17] (traduction de Radusch et al. [16]).

4. Développement morphologique d'un TPV

De nombreux auteurs ont étudié le développement de morphologies au cours de la réticulation dynamique [2,16,18-21]. Abdou-Sabet et al. [22] ont ainsi montré qu'au début de la réticulation dynamique d'un mélange PP/EPDM avec une phase EPDM majoritaire, lorsque la phase EPDM est partiellement réticulée, alors les deux phases PP et EPDM présentent une morphologie co-continue, et cela même si au départ la phase thermoplastique (PP) est dispersée dans la phase

élastomère (EPDM) [18-21]. Beaucoup d'auteurs s'accordent donc pour dire que l'inversion de phase a lieu après le passage par une morphologie co-continue transitoire présente aux premiers instants de la réticulation. Ainsi au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (et donc de la densité de réticulation), la phase EPDM s'étire et se fragmente par un mécanisme de type érosion [20] en petits agrégats dont la taille varie de 1 à une dizaine de microns. Ces particules réticulées sont appelées « *microgels* ».

Selon Radusch et al. [18], la formation de ces microgels d'EPDM finement dispersés est obtenue seulement si la morphologie initiale du mélange (avant l'ajout du système de réticulation) est entièrement co-continue et stable. Avec l'augmentation de la densité de réticulation, les contraintes en cisaillement et en élongation subies par la phase élastomère deviennent telles que cette dernière se fragmente au-delà d'une contrainte critique pour former des particules plus fines. Le PP forme alors la phase continue dans laquelle la phase EPDM est dispersée. Il a également été montré qu'une densité de réticulation de la phase élastomère obtenue trop rapidement empêche le processus de rupture des particules étirées d'EPDM, menant ainsi à une inversion de phase incomplète [16].

Bhadane et al. ont étudié les effets de la réticulation dynamique sur le développement de la (co)-continuité de mélanges PP/EPDM par AFM [20]. Ils ont pu mettre en évidence la formation d'une structure continue fine et étendue de la phase EPDM (réseau β) due à la réticulation dynamique. Ce réseau secondaire s'établit à partir d'une structure continue initiale plus grossière (réseau α) de l'EPDM non-réticulé (Figure 97a). Les auteurs suggèrent ici que la réticulation dynamique démarre à partir de l'enveloppe extérieure de la phase EPDM pour progressivement migrer vers le centre. En conséquence, le réseau β est établi à cause de la différence de viscosité entre la structure initiale non-réticulée et les microgels réticulés d'EPDM. Au fur et à mesure de l'avancement de la réticulation (Figure 97b et c), ces microgels vont progressivement se détacher de la structure primaire sous l'effet des contraintes liées au mélange et de l'augmentation de la densité de réticulation. Ils vont ainsi entraîner avec eux des chaînes enchevêtrées du réseau α non réticulé, aboutissant à la formation d'un réseau β plus fin et plus étendu une fois la réticulation achevée (Figure 97d). On notera que ce mécanisme hypothétique n'implique pas d'inversion de phase, ce qui est sans doute dû à la fraction volumique limitée (50 wt%) de la phase EPDM utilisée dans cette étude.

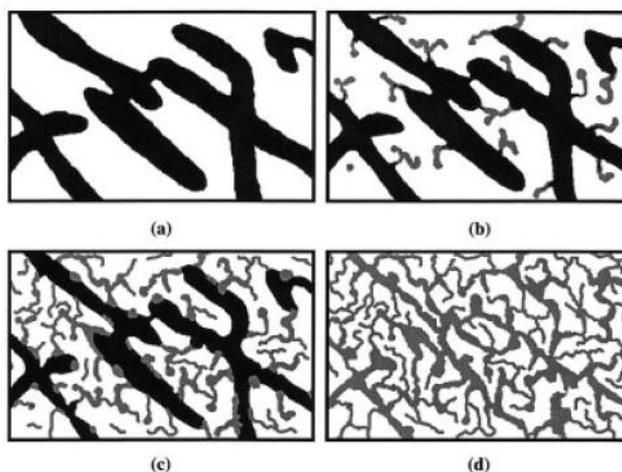


Figure 97 : Développement de la morphologie d'un mélange PP/EPDM 50/50 possédant une structure co-continue en fonction de l'avancement de la réticulation dynamique : a) avant réticulation, b) réticulé à 25%, c) réticulé à 50%, d) réticulé à 100%. D'après [20].

4.1. Réticulation dynamique dans des outils de transformation des matériaux polymères

4.1.1. *Dans des procédés « batch » de type mélangeur interne*

De par la complexité des mécanismes impliqués dans l'inversion de phase, la plupart des études de développement de morphologie de TPV ont été majoritairement menées en fonction du temps de mélange par prélèvements successifs dans des mélangeurs internes où les différentes phases de l'élaboration d'un TPV peuvent être découplées (fusion du thermoplastique, dispersion de la phase EPDM, avancée de la réticulation).

Antunes et al. ont ainsi récemment étudié en mélangeur interne le développement de morphologie et l'inversion de phase au cours de la réticulation à l'aide de résine phénolique d'un système PP/EPDM, ce dernier ayant une faible masse molaire [23]. Le rapport de viscosité entre les deux polymères est faible, ce qui, selon les auteurs, est censé retarder l'inversion de phase. Ils ont observé que pour un même temps de réaction, le taux de gel diminuait pour le système contenant l'EPDM de faible masse. Le développement de morphologie est donc plus lent et l'inversion de phase retardée, ce qui leur a permis de suivre l'évolution dans le temps de cette morphologie suite à l'ajout d'une résine phénolique. Ils ont ainsi pu corréliser l'évolution du taux de gel avec celle de la morphologie et proposer un mécanisme de l'évolution de la morphologie pendant la réticulation dynamique (Figure 98) :

- (a) Avant l'introduction de la résine phénolique, le PP (en noir) est dispersé dans la phase continue d'EPDM (en blanc).
- (b) Lors de l'ajout de la résine phénolique, cette dernière migre vers l'EPDM et la réaction démarre immédiatement. Les microgels d'EPDM formés commencent à déformer la matrice EPDM qui sous l'effet du mélange dynamique commence à s'étirer, alors que le PP coalesce et devient continu.

- c) Le PP devient de plus en plus continu sous l'effet de l'avancement de la réticulation et des contraintes en cisaillement et en élongation de plus en plus fortes, aboutissant à une morphologie de type lamellaire/fibrillaire.
- d) A un certain degré de réticulation, les fibrilles d'EPDM formés se rompent sous l'effet des contraintes importantes liées au mélange
- e) Finalement, suite à cette rupture progressive, l'inversion de phase a lieu : l'EPDM réticulé devient la phase dispersée au sein d'une matrice PP.

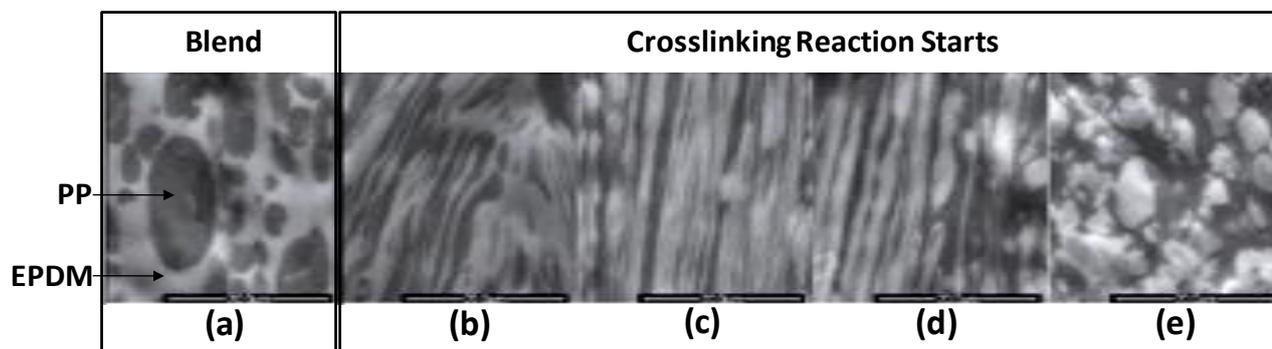


Figure 98 : Mécanisme de développement de morphologie au cours de la réticulation dynamique incluant l'inversion de phase proposé par Antunes et al. [23].

4.1.2. Dans un procédé continu de type extrusion bi-vis

La réticulation dynamique dans un procédé continu de type extrusion bi-vis, plus concrète d'un point de vue industriel, est également bien plus complexe dans la mesure où, en règle générale, le PP et l'EPDM sont introduits simultanément par la trémie principale. Les autres produits (plastifiant, charges, stabilisants, systèmes de réticulation) peuvent être introduits par la trémie et/ou par des doseurs volumétriques additionnels. Les différentes phases de l'élaboration d'un TPV (fusion du thermoplastique, mélange avec la phase élastomère, développement de la morphologie, diffusion et distribution du plastifiant au sein des deux phases, migration de la résine phénolique et réticulation...) sont extrêmement complexes dans la mesure où ces phénomènes se produisent simultanément et interagissent les uns avec les autres. Dans la plupart des cas, la morphologie finale du TPV est obtenue une minute seulement après introduction de l'agent réticulant [11,13,24].

Machado et al. [13] ont étudié le développement de morphologies de TPV à base de PEHD et d'EPDM plastifié à différentes compositions le long de l'axe d'une extrudeuse bi-vis co-rotative. Ils ont constaté que la température du mélange augmentait très rapidement dans la première zone de mélange de l'extrudeuse (principalement pour des fortes concentrations en EPDM) et que les taux de gel résultants dans cette zone étaient proches de 100% avant même la fin de la fusion de la phase PEHD. Néanmoins, pour un mélange EPDM/PE 50/50 réticulé, ils ont pu observer une évolution de la morphologie de la phase EPDM initialement continue, via une morphologie co-continue, vers une morphologie complètement dispersée contrôlée par l'avancement de la réticulation. L'inversion de

phase est également observée pour des taux de gels élevés. Cependant, en augmentant la composition de la phase EPDM (PE/EPDM 20/80), la réticulation ne suffit pas à provoquer l'inversion de phase et la phase EPDM reste figée en tant que matrice dans le TPV obtenu.

Récemment, Shahbikian et al. [25] ont également comparé le développement de morphologies de mélanges PP/EPDM non réticulés et réticulés dans une extrudeuse bi-vis co-rotative et dans un mélangeur interne. Une morphologie plus fine a été observée pour des mélanges non réticulés élaborés en extrudeuse bi-vis. Celle-ci a été attribuée aux conditions de mélange (taux de cisaillement importants) rencontrés dans l'extrudeuse. En ce qui concerne les mélanges réticulés, les auteurs ont constaté que, malgré les temps de séjour plus faibles rencontrés, l'étape de réticulation était considérablement accélérée en extrusion mais donnait lieu à une distribution de taille plus large des microgels d'EPDM dispersés dans la phase PP. Suite à ces résultats, les auteurs recommandent une addition par étapes de l'agent réticulant sur toute la longueur de la vis, qui, selon eux, permettrait d'obtenir un gradient de réticulation et ainsi la désintégration complète de la phase élastomère en microgels finement dispersés.

4.2. Propriétés mécaniques des TPV

En plus leur caractère thermoplastique, les TPV sont principalement recherchés pour leurs propriétés mécaniques particulières. L'élasticité, la résistance à l'impact, la recouvrance élastique (en compression et en traction, la dureté) font partie des principaux critères de référence lors du développement de TPV.

Ainsi, l'effet de la proportion d'élastomère (réticulé ou non) sur les propriétés de traction et de résistance à l'impact de mélanges PP/EPDM réticulés a été étudié par Jain et al. [26]. La Figure 99a montre clairement l'impact de la réticulation de la phase EPDM sur les propriétés aux chocs du matériau, surtout pour les fortes concentrations de la phase EPDM. La contrainte maximale obtenue en traction (Figure 99b) semble quant à elle principalement contrôlée par la concentration en EPDM et peu dépendante de la réticulation. Néanmoins cette étude se limite à des concentrations en phase EPDM entre 10 et 40 wt%. Il aurait été d'intéressant d'étudier ces propriétés pour des concentrations majoritaires en EPDM (~ 50 - 80wt%).

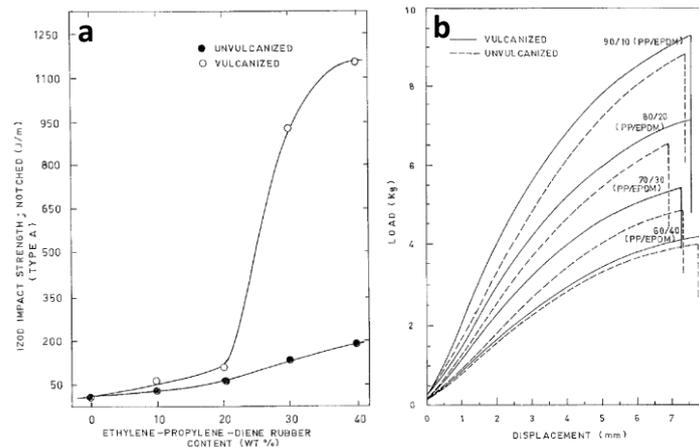


Figure 99 : a) Evolution de la résistance à l'impact de mélanges PP/EPDM (réticulés ou non) en fonction de la concentration en EPDM et b) Courbes de traction de mélanges PP/EPDM non-réticulé (traits pointillés) et réticulés (traits pleins) à pour différentes concentrations de la phase EPDM (10 - 40wt%). D'après Jain et al. [26].

Coran et Patel ont réussi à réticuler entièrement la phase élastomère lors de l'étape de mélange et ont été les premiers à établir un lien entre la morphologie et les propriétés finales de ce type de matériaux [27,28]. Ils ont notamment montré que les propriétés mécaniques obtenues étaient fortement dépendantes de la taille des particules d'élastomère dispersés au sein de la phase thermoplastique. Les différentes tailles de particules d'EPDM ont été obtenues par broyage d'EPDM pré-réticulé. Ils ont observé que l'allongement à la rupture ainsi que la contrainte maximale étaient multipliés par 5 lorsque la taille des particules d'EPDM passaient de 70 à 1 μm . Selon eux, les particules d'EPDM dispersés se comportent comme des défauts à partir desquels la rupture macroscopique s'effectue [27]. Ils ont donc attribué l'amélioration des propriétés mécaniques à une diminution de la taille des défauts présents au sein de la matrice.

L'impact de la nature d'une charge de type silice (hydrophile ou hydrophobe) sur les propriétés de recouvrance élastique de mélanges PP/EDPM 30/70 non réticulés et co-continus a été étudiée par Martin et al. [29]. Les courbes de recouvrance représentées en Figure 100 montrent une nette amélioration de la recouvrance élastique après compression suite à l'ajout de silice hydrophobe. Les auteurs attribuent ce phénomène à une augmentation de la viscosité due à la présence de charges qui limite l'écoulement de l'EPDM lors de la phase de compression ainsi qu'à un renforcement de l'interface.

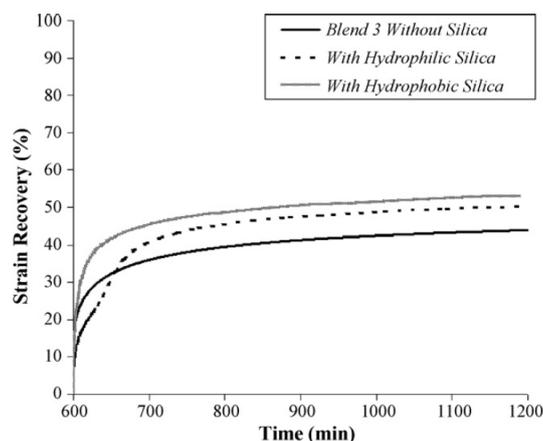


Figure 100 : Recouvrance après 25% de déformation en compression (10h à 100°C) de mélanges PP/EPDM avec et sans silice [29].

4.3. Mécanismes de déformation des TPV

Les mécanismes de déformation de ces matériaux TPV suscitent un intérêt constant dans la communauté scientifique dans la mesure où l'origine de l'élasticité de ces matériaux reste difficile à expliciter. En effet, la présence d'une phase thermoplastique PP semi-cristalline et donc intrinsèquement rigide et peu déformable devrait limiter l'élasticité à grande déformation du matériau. De plus, comment expliquer l'élasticité d'un TPV lorsque la phase élastomère est redispersée dans la matrice thermoplastique suite à la réticulation ?

Araghi ainsi que l'Abbee and al. ont obtenus des tailles de particules d'EPDM différentes en faisant varier respectivement la vitesse des vis en extrusion bi-vis [30] et la vitesse des pales d'un mélangeur interne [14]. Pour Araghi, le phénomène de rupture est dominé par un mécanisme de type *crazing* (croissance de « craquelures » au niveau de la phase thermoplastique liée à la présence de particules d'EPDM). L'amélioration des propriétés mécaniques provient d'une meilleure suppression de la croissance des zones de *crazing* liée à la diminution de la taille des particules dispersées. Cette diminution provoque une division des zones de concentration de contrainte. L'Abbe et al. [14] excluent tout phénomène de *crazing* et considère que le mécanisme de déformation majoritaire présent dans les TPV est principalement gouverné par la déformation des zones cristallines de la phase thermoplastique (mécanisme de type *shear yielding*). Ce mécanisme de déformation de la phase PP a également été observé par Van der Wal et al. [31]. La formation d'espaces interlamellaires sous l'effet de la contrainte est plus efficacement supprimée lorsque le diamètre moyen d_n des particules diminue [14].

Yang et al. [32] et auparavant Kikuchi et al. [33] ont étudié les mécanismes de déformation d'un TPV basé sur un mélange PP/EPDM. Selon eux, les excellentes propriétés en recouvrance montrées par ces matériaux peuvent être expliquées en partie grâce à la morphologie particulière des zones cristallines de PP. Ces dernières sont fragmentées par la présence d'impuretés (microgels d'EPDM dans ce cas) rendant ainsi le PP plus déformable. Même pour des déformations élevées, la

matrice reste localement en deçà de sa limite élastique et se comporte comme un adhésif interfacial au niveau des microgels d'EPDM interconnectés. Cette déformabilité de la phase PP permise par la morphologie particulière des TPV constitue une des clés du mécanisme de recouvrance élastique de ces mélanges.

Oderkerk et al. [34,35] ont également étudié les morphologies obtenues en AFM pour un système TPV basé sur des mélanges PA6/EPDM 40/60. Ce système constitué d'une phase continue thermoplastique semi-cristalline (PA6) et de « microgels » d'EPDM finement dispersés (Figure 101a) est soumis à une déformation uniaxiale importante (Figure 101b) puis la morphologie après suppression de la déformation est analysée (Figure 101c).

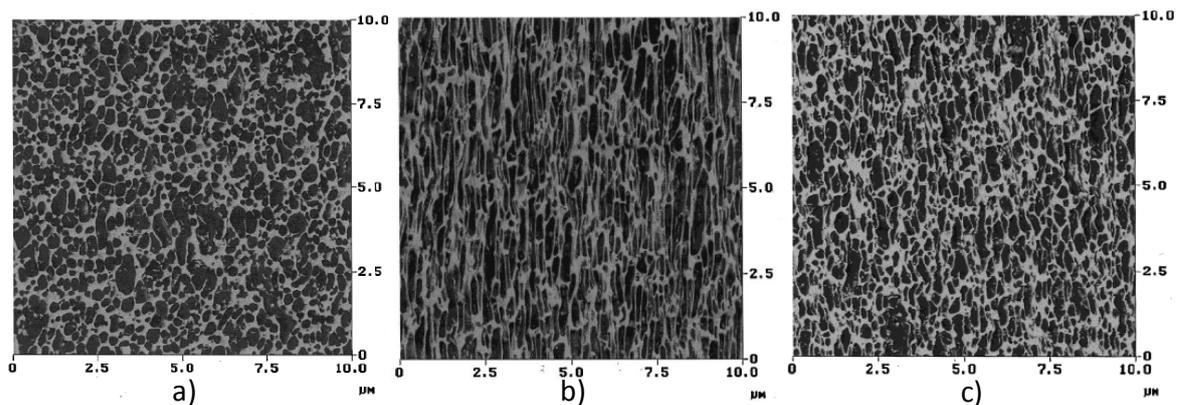


Figure 101 : Morphologie de phase (AFM) de mélanges PA6/EPDM 40/60 : a) initiale, b) après une déformation de 100% appliquée dans la direction verticale, c) après suppression de la contrainte (recouvrance 50%).

Lorsque le TPV est soumis à une déformation, la plastification est initiée dans les zones les plus fines de la matrice, laissant ainsi les zones les plus épaisses de la matrice peu ou pas déformées, donc peu sollicitées : ces zones non déformées agissent comme des points d'attache entre les domaines d'élastomère et permettent de transmettre efficacement la contrainte d'une phase à l'autre. Lorsque la contrainte exercée sur l'échantillon est annulée, la phase élastomère déformée exerce localement une contrainte de compression due à son caractère élastique et comprime les ligaments de matrice déformés en les repliant, ce qui assure la recouvrance du matériau (Figure 102).

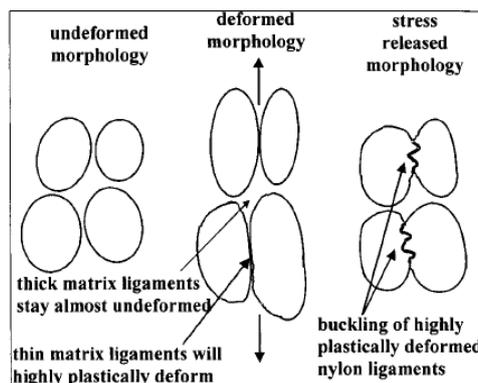


Figure 102 : Schéma représentant le mécanisme de déformation et de recouvrance élastique pour le système TPV considéré (PA6/EPDM) [34,35].

Van Duin [6] a également proposé un modèle de déformation mécanique des TPV basé sur les travaux d'Oderkerk et al. [34,35]. Soumis à une déformation élongationnelle, les domaines d'EPDM mais aussi les zones amorphes et cristallines de PP s'orientent dans la direction de la déformation. Après suppression de la contrainte, la phase EPDM réticulée recouvre jusqu'à un certain point, entraînant avec elle la couche thermoplastique de PP située à l'équateur ayant subi une déformation plastique. Celle-ci se replie et adopte une structure en accordéon (Figure 103).

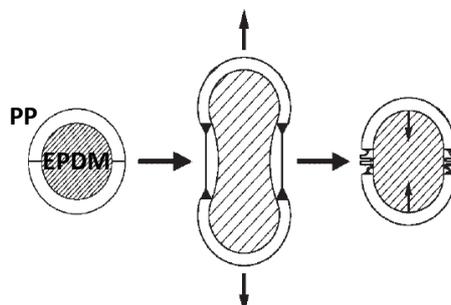


Figure 103 : Représentation schématique du mécanisme de déformation-recouvrement d'un matériau TPV [6].

Boyce et al. [36,37] ont également mis en évidence le rôle de la co-continuité sur le mécanisme de déformation globale d'un TPV. Ces travaux essentiellement basés sur de l'analyse numérique par éléments finis mettent en avant l'importance de la taille caractéristique de la morphologie co-continue générée. Selon les auteurs, lors d'une déformation, la phase thermoplastique semi-cristalline n'est que très peu déformée, et seules les parties les plus fines se plastifient dès les premiers instants de la déformation. La phase continue d'élastomère réticulé se déforme ensuite très largement et de façon réversible, ce qui assure le comportement élastique de l'ensemble de la structure. L'asymétrie de ce type de morphologie peut également induire une réduction importante de la déformation plastique de la phase PP et améliorer la recouvrance élastique après suppression de la contrainte. L'interface joue ici un rôle prépondérant en plus de la co-continuité : en effet la bonne transmission de cette déformation dans tout le matériau n'est assurée que si l'adhésion entre les phases est importante.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Système d'étude et Formulation

Le système étudié au cours de ce chapitre est basé sur un mélange PP/EPDM 30/70. Ce dernier a pour particularité de présenter une structure 100% co-continue (cf. *Chapitre 4*). L'impact de la réticulation de la phase EPDM sur ce type de morphologie fera donc l'objet d'une attention toute particulière dans ce chapitre. Concernant la formulation d'un mélange PP/EPDM 30/70 réticulé, nous nous basons sur une formulation fournie par la société Hutchinson classiquement utilisée dans la mise en œuvre des TPV (Tableau 11). On notera toutefois que les formulations industrielles sont généralement bien plus complexes (présence d'additifs, charges et stabilisants supplémentaires).

| Produit | Phr | wt% |
|---------------|-----|------|
| EPDM | 100 | 51 |
| PP | 60 | 30.6 |
| Huile | 30 | 15.3 |
| Resol | 5 | 2.6 |
| Irganox® B225 | 1 | 0.5 |

Tableau 11 : Formulation classique d'un mélange PP/EPDM 30/70 réticulé

Deux grades de PP ayant des viscosités significativement différentes sont utilisés : le PP(2) et le PP(12). L'EPDM utilisé est plastifié à 30phr (EPDM-P). L'EPDM-P étant ici la phase majoritaire, il est important de préciser que les rapports de viscosité ont également changé. Ces derniers sont indiqués en gras dans le Tableau 13.

| Système | Phases | | Rapports de viscosité |
|---------------|---------|-----------|-----------------------|
| | Matrice | Dispersée | η_d/η_m |
| PP(2)/EPDM-P | PP(2) | EPDM-P | 0.8 |
| | EPDM-P | PP(2) | 1.3 |
| PP(12)/EPDM-P | PP(12) | EPDM-P | 2 |
| | EPDM-P | PP(12) | 0.5 |

Tableau 12 : Rapports de viscosité en fonction de la nature de la matrice et de la composition

2. Procédure au Haake Rheomix 600

Notre procédure de référence a été développée en nous basant sur les travaux de Martin et al. [38]. Les différentes étapes sont détaillées ci-dessous et peuvent être suivies à l'aide d'un plastogramme (Figure 104).

- Dans un premier temps, l'EPDM plastifié est introduit à une vitesse des rotors $v = 50$ rpm. La température de la chambre est fixée à 190°C . Une fois l'élastomère introduit, la vitesse est montée à 100 rpm pendant une minute afin d'homogénéiser thermiquement le matériau.
- Le PP est ensuite introduit à $v = 50$ rpm. Après fusion des granulés, le stabilisant est ajouté. Un pic caractéristique (proportionnel à la quantité de PP introduite) et correspondant à l'introduction puis la fusion des granulés de PP, est observé.
- Le mélange est laissé pendant 5 minutes jusqu'à stabilisation du couple.
- La résine phénolique est introduite à l'issue de ces étapes. Dans un premier temps, la fusion de la résine vient enrober le mélange provoquant une chute du couple mesuré. Au fur et à mesure de la diffusion de la résine et de l'avancement de la réticulation, une importante remontée du couple est observée. Afin d'assurer une réticulation optimale, le temps de l'étape de réticulation est fixé à 6 minutes.

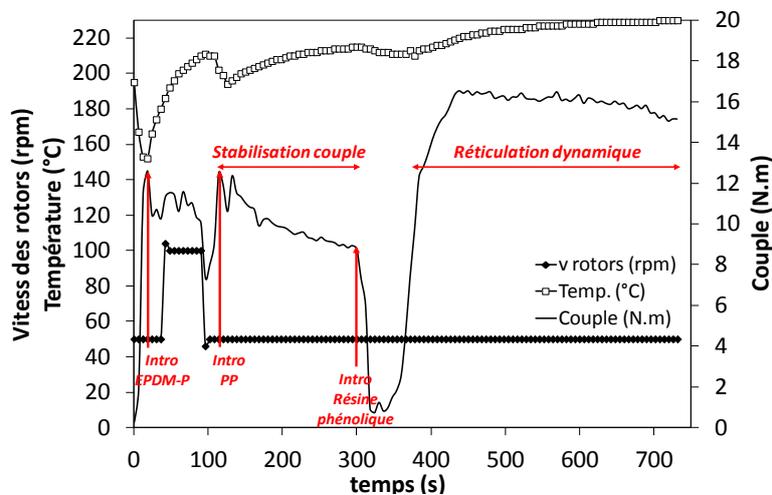


Figure 104 : Evolution du couple en fonction du temps lors de l'élaboration d'un mélange TPV dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600.

3. Procédure développée pour le RMX®

Un protocole particulier a été mis en place afin de pouvoir effectuer cette étape de réticulation dynamique dans le RMX®.

3.1. Conditions opératoires :

La température du RMX® est fixée à 190°C et l'élément de mélange ayant un diamètre de **4 mm** ($L/D = 7$) est choisi pour cette étude. Le débit de matière à travers les chambres est également fixé ($Q = 21 \text{ cm}^3/\text{s}$). Ces conditions ont été optimisées afin d'assurer un bon compromis entre la qualité de mélange obtenu et les auto-échauffements générés.

3.2. Introduction des composants

L'introduction du PP et de l'EPDM se fait par le bloc de chargement thermorégulé et la voie latérale, respectivement. Pour plus de détails concernant l'introduction des matériaux, se référer au *Chapitre 1*.

Etape 1 : Etablissement de la morphologie du mélange non-réticulé

Afin de pouvoir suivre le développement de la morphologie du mélange PP/EPDM non réticulé, des séries de 5 cycles sont effectuées **avec des temps de pause** ($t = 3$ minutes) entre chaque série afin de limiter les auto-échauffements.

Etape 2 : Réticulation dynamique

Une fois la morphologie co-continue complètement établie, la résine phénolique est introduite par la voie latérale et poussée au contact de la matière à l'aide du piston gauche. Cette étape est la plus délicate dans mesure où la résine, initialement solide, se liquéfie très rapidement au contact des parois chaudes. Une attention toute particulière a donc été portée au niveau de l'introduction de cette résine, surtout en ce qui concerne l'adhésion aux parois. Une fois la résine en contact avec la matière, la chambre est rapidement dépressurisée au moyen d'une pompe à vide et la deuxième étape correspondant à la réticulation dynamique dans le RMX® est lancée.

Cette étape est réalisée **sans temps de pause**. Le mélange subit donc des contraintes de cisaillement/élongation en permanence, favorables à la dispersion des microgels d'EPDM en formation. En contrepartie, la vitesse de déplacement des pistons est divisée par deux ($v = 15$ mm/s soit $Q = 10$ cm³/s) afin de limiter les auto-échauffements compte tenu de temps de réticulation nécessaire ($t = 6$ minutes).

Les différentes phases du protocole ainsi que les conditions opératoires correspondantes sont résumées dans le Tableau 13.

| Etape | Vitesse de déplacement pistons (mm/s) | Nombre de cycles | Temps de mélange correspondant (min) |
|---|---------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| 1 - Etablissement de la morphologie co-continue | 30 | 20 ^a | 2 |
| 2 - Réticulation dynamique | 15 | 30 ^b | 6 |

^a séries de 5 cycles réalisées avec un temps de pause ($t=3$ minutes)

^b séquence continue (sans temps de pause)

Tableau 13 : Protocole de réticulation dynamique mis en place dans le RMX® (T=190°C) pour la réalisation de TPV de type PP/EPDM 30/70.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1. 1^{ère} étape : développement de la morphologie co-continue

1.1. Influence du nombre de cycles sur le développement de la continuité

Avant l'étude d'étudier l'étape de réticulation dynamique, il est nécessaire d'établir une morphologie co-continue homogène et stable. Pour cela, l'influence des conditions opératoires dans le RMX® (diamètre de l'élément de mélange, nombre de cycles) a été étudiée afin de pouvoir suivre le développement de cette co-continuité. La Figure 105 présente les micrographies MEB obtenues en fonction du temps de mélange (i.e. du nombre de cycles) pour une géométrie donnée d'élément de mélange ($L/D = 7$).

La morphologie obtenue après 2x5 cycles est très hétérogène (Figure 105a). On observe une alternance de zones riches en PP avec des zones où la co-continuité se développe progressivement, indiquant un mauvais mélange distributif. En augmentant le nombre de cycles, on constate une amélioration de l'homogénéité de mélange après 3x5 cycles (Figure 105b) pour finalement aboutir à une morphologie complètement co-continue après 4x5 cycles (Figure 105c). Une observation à plus fort grossissement (Figure 105d) permet de visualiser l'importante interconnectivité du réseau formé.

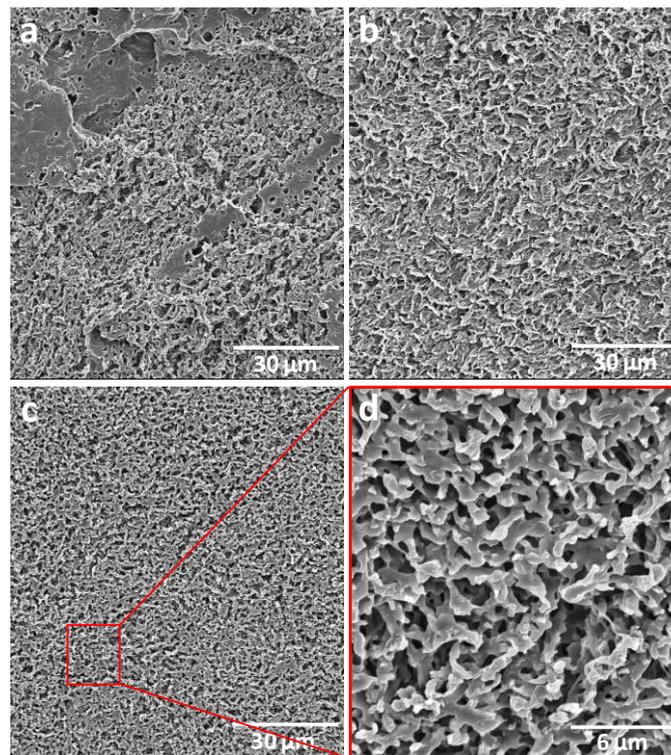


Figure 105 : Morphologies de systèmes PP(2)/EPDM-P 30/70 ($p=1.3$) non réticulés élaborés au RMX® ($L/D=7$, $T=190^{\circ}\text{C}$, $Q=21\text{ cm}^3/\text{s}$) : a) après 2x5cycles, b) après 3x5 cycles, c-d) après 4x5 cycles.

La même étude est réalisée, cette fois-ci avec un rapport de viscosité différent ($p = 0.5$). Une tendance similaire est observée en Figure 106 avec l'évolution progressive d'une morphologie très mal distribuée (a) vers une morphologie parfaitement co-continue (c-d) en passant par une morphologie transitoire (b) où la structure co-continue semble en cours de formation.

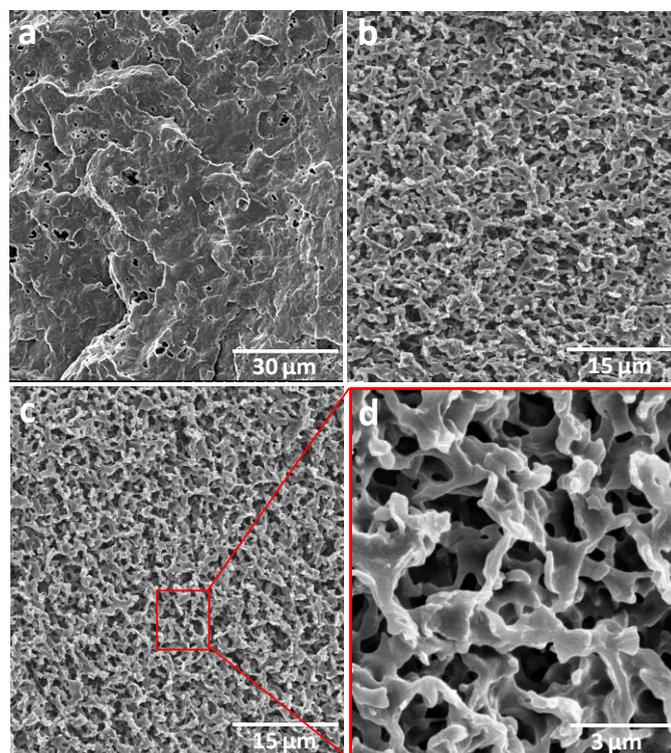


Figure 106 : Morphologies de systèmes PP(12)/EPDM-P 30/70 ($p=0.5$) non réticulés élaborés au RMX® ($T=190^{\circ}\text{C}$, $L/D=7$, $Q=21\text{ cm}^3/\text{s}$) : a) après 2x5 cycles, b) après 3x5 cycles, c) après 4x5 cycles.

Ainsi, le rapport de viscosité semble avoir peu d'influence sur le développement de la co-continuité. Dans les deux cas, une morphologie stable est obtenue après 4x5 cycles de mélange. Afin de pouvoir établir clairement un lien entre les morphologies observées et le développement de cette co-continuité, nous avons effectué des mesures quantitatives de la continuité de la phase EPDM par extraction au THF. Les résultats sont reportés en Figure 107, montrant une bonne complémentarité entre les caractérisations morphologiques et les mesures de continuité de la phase EPDM.

En effet, les morphologies permettent d'apprécier visuellement la structure continue de la phase PP, la phase EPDM étant le « négatif » de cette dernière extraite par le THF. La possibilité de pouvoir quantifier cette extraction de la phase EPDM permet également d'accéder à des informations concernant le développement de ce réseau d'EPDM.

Pour les deux rapports de viscosité concernés, une augmentation linéaire de la continuité avec le nombre de cycles effectués dans le RMX® est obtenue et, au bout de 20 cycles, un indice de continuité très proche de 100% est obtenu. Ceci indique une homogénéisation et le développement progressif d'un réseau tridimensionnel d'EPDM 100% continu, en accord avec l'évolution du réseau complémentaire de PP observé (Figure 105 et Figure 106).

Les mesures de continuité de la phase EPDM permettent ici de mettre en évidence un impact du rapport de viscosité sur le développement de la continuité de cette phase. En effet, des valeurs de continuité supérieures sont obtenues pour le système PP(12)/EPDM-P ayant un rapport de viscosité plus favorable ($p = 0.5$). Le caractère moins visqueux de la phase minoritaire (PP) ainsi que la très faible tension interfaciale du système sont ici deux critères favorables à la déformation/rupture de la phase dispersée.

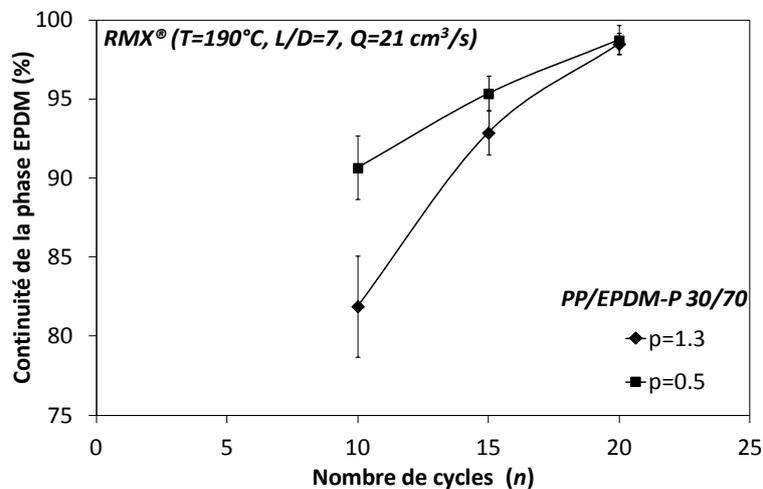


Figure 107 : Indice de continuité de la phase EPDM en fonction des conditions opératoires au RMX® ($T=190^{\circ}\text{C}$, $L/D=7$, $Q=21\text{ cm}^3/\text{s}$).

Bhadane et al. [39] ont proposé un modèle permettant d'illustrer le développement d'une morphologie co-continue pour un système PP/EPDM comprenant une phase EPDM très visqueuse. Ils ont ainsi pu observer une structure continue inhabituelle pour la phase EPDM comprenant de grandes particules d'EPDM partiellement coalescées et des particules interconnectées par des fibres de faible diamètre. Un mécanisme lent d'érosion de la surface de la phase EPDM est à l'origine de ces morphologies atypiques. La combinaison d'une très faible tension interfaciale avec des rapports de viscosité très élevés ($p > 10$) ont permis d'observer ce phénomène d'érosion, habituellement difficilement observable au cours l'étape de mélange pour un système ayant un rapport de viscosité modéré. Les auteurs ont alors proposé un mécanisme d'érosion par collision-coalescence-séparation illustré en Figure 108 afin de décrire le développement de la continuité de la phase EPDM.

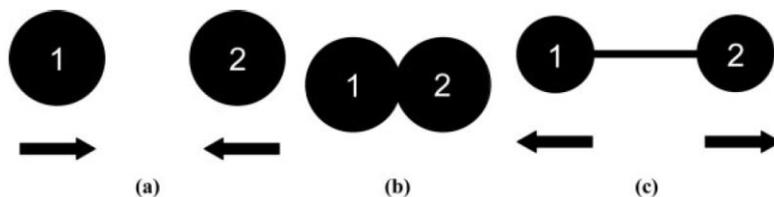


Figure 108 : Description du mécanisme d'érosion de la phase EPDM par un modèle en 3 étapes : a) les particules d'EPDM fortement visqueuses s'approchent, b) coalescence partielle à l'interface, c) séparation et génération de fibres stables venant connecter les particules entre elles. D'après Bhadane et al. [39].

1.2. Taux d'insoluble des mélanges PP/EPDM non réticulés

Ainsi, cette première étude a permis d'optimiser les conditions opératoires au RMX® afin d'obtenir une morphologie 100% co-continue pour notre système PP/EPDM 30/70. Les résultats complémentaires obtenus en microscopie électronique à balayage (continuité de la phase PP) ainsi que par extraction au THF (continuité de la phase EPDM) ont permis de mettre en évidence une structure complètement co-continue après 20 cycles de mélange.

Ces conditions opératoires (température de consigne du mélangeur, diamètre de l'élément de mélange, nombre de cycles) ont également été optimisées afin de limiter au maximum les auto-échauffements pouvant conduire à des fractions insolubles d'EPDM caractéristiques d'une auto-réticulation amorcée thermiquement. Les taux d'insolubles ont également été quantifiés par extraction au THF (pour plus d'informations sur le protocole adopté, se référer au *Chapitre 1*). Les résultats présentés dans le Tableau 14 montrent des taux d'insoluble proches de 5%, ce qui nous permet de conclure que les conditions opératoires sélectionnées au RMX® ne provoquent pas d'auto-réticulation de la phase EPDM majoritaire. Ce point est important dans la mesure où l'efficacité de l'étape de réticulation chimique réalisée ultérieurement peut être fortement diminuée par la présence de ces fractions insolubles. En effet, si les fonctions ENB présentes dans la macromolécule d'EPDM ont déjà réagi par activation thermique, ces dernières ne sont plus disponibles pour réagir avec la résine phénolique, diminuant ainsi le nombre de liaisons intermoléculaires et donc la densité de réticulation du réseau.

| Mélange PP/EPDM | Taux d'insolubles de la phase EPDM (Moyenne sur 4 échantillons, %) |
|-----------------------------|--|
| PP(2)/EPDM-P ($p = 1.3$) | 6.3 ± 0.8 |
| PP(12)/EPDM-P ($p = 0.5$) | 3.8 ± 1.8 |

Tableau 14 : Taux d'insoluble de la phase EPDM obtenus par extraction au THF pour un mélange PP/EPDM 30/70 après 20 cycles au RMX® ($T=190^{\circ}\text{C}$, $L/D=7$, $Q=21 \text{ cm}^3/\text{s}$).

2. 2^{ème} étape : réticulation dynamique dans le RMX®

Une fois les conditions opératoires dans le RMX® correctement définies et la morphologie co-continue du mélange PP/EPDM 30/70 générée, il reste à mettre en œuvre la réticulation sélective de la phase EPDM au cours de l'étape de mélange. D'un point de vue expérimental, cette étape, essentielle pour l'obtention des propriétés finales du TPV, va être effectuée dans le Haake et dans le RMX®. Les résultats présentés concernent le système PP(2)/EPDM 30/70, contenant le grade de PP le plus visqueux. Une étude approfondie de l'impact de la réticulation sur les morphologies obtenues et sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques des TPV formés sera présentée.

2.1. Taux d'insoluble des TPV

L'évaluation des taux d'insoluble correspondant à la fraction d'EPDM réticulée est indiquée dans le Tableau 15. De très faibles taux d'insolubles sont obtenus avant l'étape de réticulation dynamique quel que soit le procédé utilisé. Concernant l'étape de réticulation dynamique, le temps de réaction de la résine phénolique est arbitrairement fixé à 6 minutes dans les deux mélangeurs. On constate qu'à l'issue de cette étape, des taux d'insolubles très proches de 100% sont obtenus dans les deux mélangeurs, ce qui indique une excellente efficacité de la réticulation et donc une très bonne densité de réticulation de la phase élastomère. Le réseau tridimensionnel formé ne peut donc plus être solubilisé dans le THF, ce qui conduit à des taux d'insolubles très élevés. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que la concentration en résine phénolique (5phr) ainsi que le temps de réaction ont été optimisés afin d'atteindre une réticulation totale.

| Procédé de mélange | Taux d'insoluble ^a (%) | | Energie de mélange (J/g) | |
|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| | Avant réticulation | Après réticulation ^b | Avant réticulation | Après réticulation ^b |
| Haake Rheomix 600 | 0.9 ± 0.7 | 99.6 ± 0.1 | 445 | 860 |
| RMX® | 6.3 ± 0.8 | 98.2 ± 0.2 | 415 | 795 |

^a Réalisé par extraction au THF (Moyenne sur 4 échantillons)

^b Temps de réticulation fixé à 6 minutes

Tableau 15 : Taux d'insolubles et énergies de mélange obtenus pour des mélanges PP/EPDM 30/70 avant et après l'étape de réticulation dynamique à la résine phénolique.

Au niveau des énergies de mélange fournies dans les deux procédés, le RMX® nécessite moins d'énergie lors des deux étapes nécessaires à la réalisation d'un TPV. Cependant, il est important de noter que ces énergies de mélange peuvent être ajustées en fonction des conditions opératoires. Les données indiquées dans le Tableau 15 permettent d'obtenir un ordre de grandeur de l'énergie nécessaire à la réalisation d'un TPV. On constate que les énergies de mélanges sont relativement proches, ce qui nous permet de cibler plus précisément l'impact des écoulements générés sur les morphologies obtenues.

2.2. Morphologies de systèmes PP/EPDM 30/70 réticulés

2.2.1. *Extraction sélective de la phase EPDM et observation par MEB*

La Figure 109 permet de comparer les morphologies de mélanges PP/EPDM 30/70 obtenues avant et après réticulation dans le Haake Rheomix 600 et dans le RMX®. Concernant les morphologies de systèmes non réticulés (a1 et a2), l'observation par MEB du faciès de rupture après cryofracture et extraction sélective de la phase EPDM met en évidence une morphologie plus grossière développée dans le Haake. En effet, les domaines de la phase PP observable semblent plus gros indiquant une coalescence plus importante dans le Haake. L'interconnectivité du réseau tridimensionnel formé par la phase PP restante après extraction semble ainsi plus importante dans le

RMX®. Cependant, la phase EPDM étant complètement extraite, cette technique d'observation ne permet pas d'avoir accès à la morphologie de la phase EPDM.

Nous considérons maintenant l'influence de la réticulation sur les morphologies obtenues (b1 et b2). Dans les deux cas, la phase EPDM réticulée dynamiquement (phase sombre) ne peut plus être correctement extraite à l'aide du THF et se présente sous forme d'une couche enrobant la phase PP (phase claire). Néanmoins, malgré le moins bon contraste dû à la présence de la phase EPDM, la séparation de phases est toujours observable et une morphologie co-continue semble obtenue dans les deux cas. La réticulation semble également avoir un impact sur la taille des domaines de la phase PP : une coalescence plus importante de la phase PP est observée suite à la réticulation. L'observation par MEB, bien adaptée et facile à mettre en œuvre pour les systèmes non réticulés (bon contraste, rendu 3D de la morphologie observée) ne semble donc pas appropriée dans le cas des systèmes PP/EPDM réticulés.

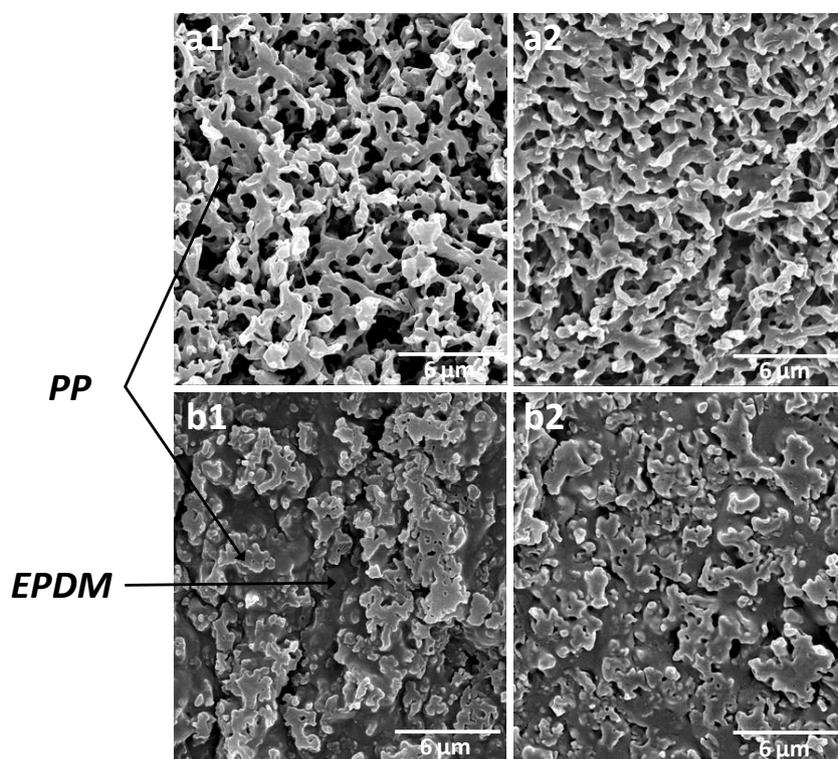


Figure 109 : Comparaison des morphologies MEB de mélanges PP(2)/EPDM 30/70 a) non-réticulés et b) réticulés obtenues au Haake Rheomix 600 (1) et au RMX® (2).

2.2.2. Observation par MET

Afin de palier ces défauts, une observation par MET des systèmes PP/EPDM 30/70 réticulés a été réalisée. Les détails concernant la procédure expérimentale sont indiqués dans le *Chapitre 1*. L'observation s'effectue à partir d'une couche ultramince de TPV découpée à froid à l'aide d'un cryomicrotome puis prélevée sur une grille adhésive en Formvar®. Les morphologies observées sont donc des images 2D de structures tridimensionnelles pouvant présenter une certaine anisotropie.

L'observation des morphologies par cette technique peut donc conduire à des interprétations erronées. Ainsi, l'observation de la Figure 110 semble indiquer une dispersion de la phase PP dans une matrice EPDM alors qu'une morphologie co-continue a été clairement mise en évidence par MEB (cf. Figure 109a2). Arns et al. [40] ont également observé la même tendance sur des mélanges PA6/SAN 30/70 présentant une morphologie co-continue anisotrope clairement identifiable en MEB dans la direction d'extrusion mais apparaissant comme une morphologie dispersée lors de l'observation de coupes perpendiculaires à la direction d'extrusion.

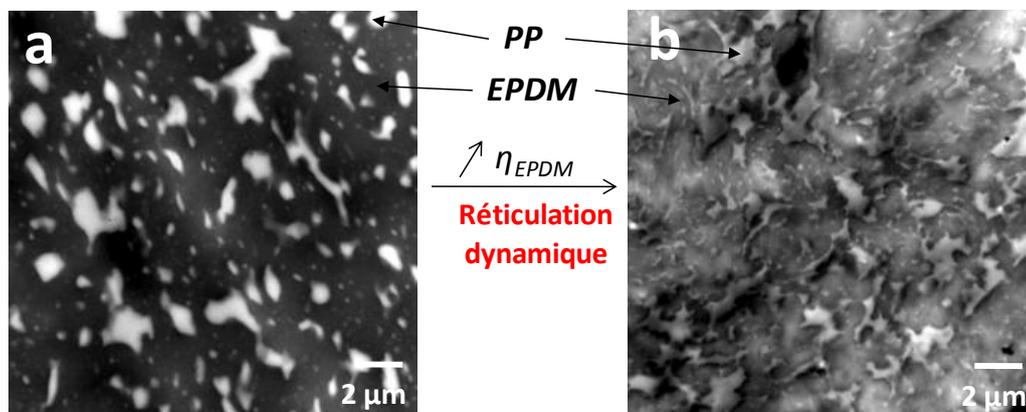


Figure 110 : Morphologies MET d'un mélange PP(2)/EPDM 30/70 : a) avant et b) après réticulation dans le RMX® : Mise en évidence de l'inversion de phase suite à l'étape de réticulation dynamique.

Suite à la réticulation dynamique, on observe une redispersion de la phase EPDM (noire) dans la phase PP (blanche) caractéristique d'une inversion de phase. Ce résultat permet de valider la possibilité de réticuler dynamiquement un TPV dans notre RMX®.

Au cours de la réticulation dynamique, la densité de réticulation de la phase EPDM augmente fortement provoquant une augmentation de la viscosité. Parallèlement à ce phénomène, les contraintes en cisaillement/élongation liées au mélange dynamique deviennent de plus en plus importantes provoquant la rupture de la phase EPDM en fins agglomérats ou microgels. Les microgels formés ont une taille comprise entre 2 et 5 μm . Le PP, bien que minoritaire peut alors constituer une phase continue autour de ces microgels d'EPDM.

L'obtention d'une inversion de phase, nécessaire afin d'obtenir un TPV présentant des propriétés optimales, reste néanmoins difficile à prédire. Ceci provient de la difficulté de pouvoir découpler la cinétique de réticulation de la phase élastomère avec le développement des morphologies au cours du mélange. Radosch et al. [18] ont ainsi montré qu'une densité de réticulation de la phase élastomère obtenue trop rapidement empêche le processus de rupture des particules d'EPDM, menant ainsi à une inversion de phase incomplète. En ce qui concerne les mécanismes de dispersion de la phase élastomère réticulée, Martin et al. [38] ont ainsi pu établir qu'au-delà d'un taux d'insoluble de 70%, les mécanismes dispersifs de déformation/rupture de particules viscoélastiques (mécanismes de Rayleigh-Taylor) traditionnellement en jeu au cours du

mélange étaient remplacés par un mécanisme d'érosion lié à l'action mécanique de mélangeage et permettant la fragmentation progressive mais plus grossière de la phase réticulée.

2.2.3. *Observation par AFM*

Des morphologies de mélanges PP/EPDM 30/70 ont également pu être effectuées par AFM. Cette technique, de façon similaire au MET, n'autorise qu'une visualisation en deux dimensions d'une morphologie tridimensionnelle. Néanmoins, le principal avantage de cette technique réside dans la préparation en amont des échantillons à observer. En effet, seul un surfaçage à froid est nécessaire afin d'obtenir une surface parfaitement plane avant l'observation. Cette technique ne nécessite pas non plus d'extraction sélective d'une des phases ou d'utilisation d'agent contrastant, le contraste obtenu est ici dû à la différence de réponse viscoélastique entre les deux phases [41,42].

Une morphologie co-continue présentant à la fois des inclusions de la phase PP (claire) dans la phase EPDM (foncée) et réciproquement est mise en évidence en Figure 111a. Suite à l'étape de réticulation dynamique, on observe une réagglomération de la phase EPDM, mais pas d'inversion de phase explicite, comme observée en MET (cf. Figure 110b). La morphologie finale observée ici semble conserver un caractère co-continu.

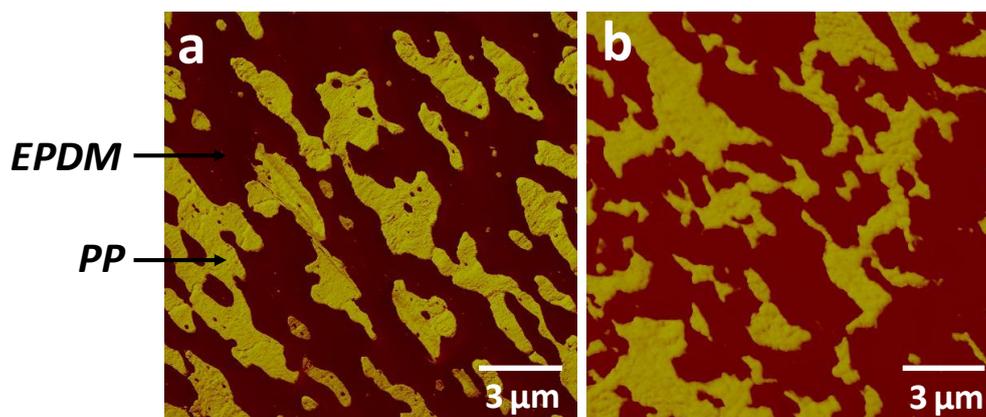


Figure 111 : Morphologies de phase de mélanges PP(2)/EPDM 30/70 réalisés dans le RMX® (AFM mode *tapping*) : a) mélange non réticulé, b) mélange réticulé (Resol 5phr)

2.2.4. *Bilan concernant les morphologies*

Cette étude morphologique de matériaux TPV à base de mélanges PP/EPDM nous a permis de mettre en avant la complexité liée à l'observation de la microstructure tridimensionnelle de ces matériaux. Nous avons montré qu'un couplage entre différentes techniques microscopiques s'avérait nécessaire afin de caractériser ces morphologies complexes. De par sa simplicité d'utilisation et de préparation des échantillons, l'AFM semble être, à ce jour, la technique la plus aboutie pour l'observation de la microstructure des TPV [25,34,43,44]. Néanmoins, tout comme le MET, elle ne permet qu'un rendu en 2D de ces morphologies.

Cette étude a également permis de mettre en évidence l'impact de la réticulation dynamique sur les morphologies :

- Avant la réticulation, le mélange PP/EPDM 30/70 présente une structure co-continue parfaitement définie et homogène
- Suite à la réticulation dynamique, l'augmentation sélective de la viscosité de la phase EPDM couplée aux contraintes liées au mélange induisent une redispersion plus ou moins complète de cette phase initialement continue. Ceci conduit à une morphologie complexe comprenant à la fois des zones où les deux phases sont continues ainsi que des zones où la phase EPDM réticulée est présente sous forme d'agglomérats dispersés dans la phase PP (inversion de phase).

Cette hétérogénéité de structure résultant de la réticulation dynamique a également été observée par Machado et al. [13]. La Figure 112 montre très nettement une morphologie où coexistent des agglomérats d'EPDM dispersés avec des zones co-continues.

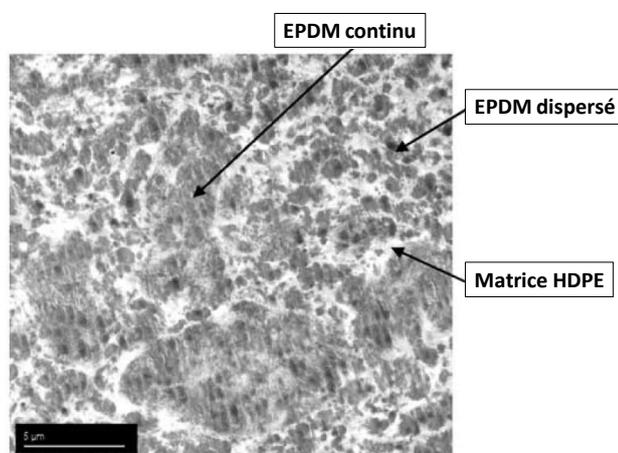


Figure 112 : Mise en évidence de l'hétérogénéité de structure suite à la réticulation dynamique d'un mélange HDPE/EPDM 50/50 réticulé avec une résine phénolique. Traduction de Machado et al. [13].

3. Comportement rhéologique des TPV

3.1. Influence de la réticulation sur la rhéologie de mélanges PP/EPDM 30/70

L'influence de la réticulation sur les propriétés viscoélastiques d'un mélange PP(2) 30/70 élaboré dans le RMX® est représenté en Figure 111. Concernant le mélange non réticulé (Figure 22a), nous rappelons que ce dernier présente une morphologie co-continue. Typiquement, à basse fréquence, on remarque l'absence de zone terminale : les valeurs des modules G' et G'' sont proches et suivent le même comportement en loi de puissance ($G' \sim G'' \sim \omega^{0.25}$). D'après Castro et al. [45], la rhéologie d'un système présentant une morphologie co-continue peut être décrite par une approche de type « gel chimique ». Le point de gel est ici assimilé à la percolation de la phase EPDM, initialement dispersée, formant un réseau tridimensionnel et continu.

La réticulation dynamique à l'aide de la résine phénolique change considérablement le comportement viscoélastique du matériau (Figure 113b). Au niveau de la morphologie du TPV formé, la réticulation provoque une redispersion plus ou moins complète sous forme de microgels de particules d'EPDM fortement réticulées et très denses au sein de la matrice PP. Par analogie, le comportement viscoélastique de ce type de structure peut être assimilé à celui de polymères fortement chargés [46-48]. Un comportement rhéofluidifiant prononcé est observé à haute fréquence. La viscosité suit une évolution en loi de puissance même pour de faibles déformations (viscosité newtonienne non atteinte). De même la loi de Cox-Merz n'est pas vérifiée [49]. Le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' pour toute la gamme de fréquence. A basse fréquence, un plateau est observé pour le module élastique ($G' \sim \omega^{0.02}$). La valeur au plateau est de 35 000 Pa après réticulation, soit 12 fois la valeur obtenue avant réticulation. Cette valeur de G' à basse fréquence lorsque la densité de réticulation augmente [43]. Contrairement au module élastique, le module visqueux G'' est très peu influencé par la réticulation.

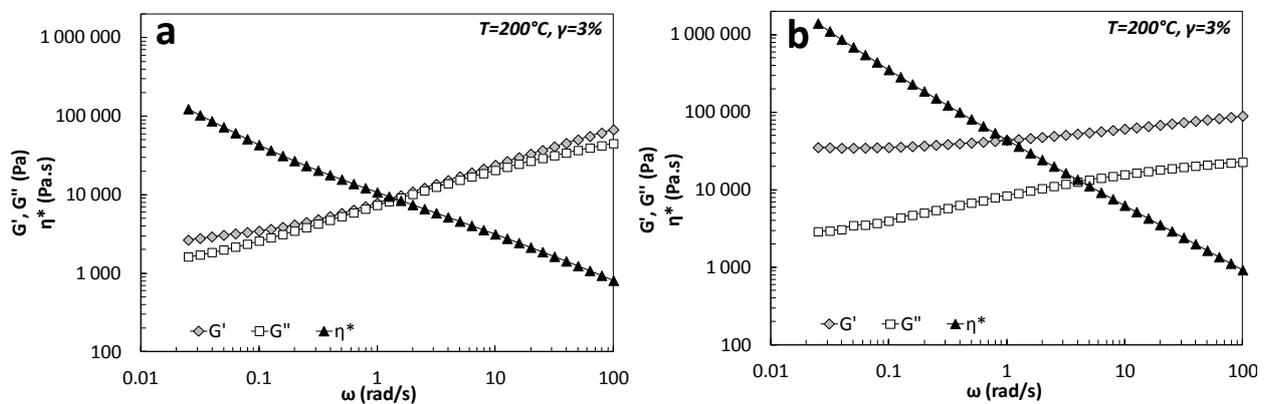


Figure 113 : Balayage en fréquence du mélange PP(2)/EPDM 30/70 : a) non réticulé, b) réticulé dynamiquement dans le RMX®.

3.2. Influence du procédé de mise en œuvre sur les propriétés viscoélastiques

L'influence du procédé de mise en œuvre sur les propriétés viscoélastiques des TPV formés est représentée en Figure 114. Ici, $\tan(\delta)$ est choisi comme critère de comparaison dans la mesure où, par définition, $\tan(\delta)$ est défini comme le rapport entre les composantes élastiques et visqueuses du matériau. Concernant les TPV, la principale propriété recherchée est l'élasticité, c'est-à-dire un $\tan(\delta)$ tendant vers 0.

Avant réticulation, les mélanges 30/70 montrent un $\tan(\delta)$ proche de 1, indiquant un comportement proche de l'EPDM pur. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la fraction massique d'EPDM dans le mélange binaire est de 70wt%. Les propriétés viscoélastiques du mélange sont donc essentiellement liées à la composition de ce dernier et la morphologie co-continue permet une contribution maximale des propriétés viscoélastiques de chacune des phases. A basse fréquence, les valeurs de $\tan(\delta)$ obtenues pour le mélange PP(2)/EPDM élaboré dans le RMX® sont inférieures à

celles obtenues dans le Haake. Elles sont également inférieures à 1 sur toute la gamme de fréquence, indiquant un caractère élastique prépondérant. Nous proposons deux hypothèses permettant d'expliquer ce phénomène :

- les taux d'insoluble suite au mélange dans le RMX®, bien que très faibles, sont légèrement supérieurs à ceux obtenus dans le Haake (cf. Tableau 15). La présence d'une fraction insoluble, caractéristique d'une auto-réticulation de la phase EPDM, provoquerait une augmentation de l'élasticité du matériau et donc une diminution du $\tan(\delta)$.
- Le mélange élaboré dans le RMX® présente une morphologie co-continue plus fine, avec un réseau tridimensionnel plus interconnecté, ce qui provoque un excès d'élasticité liée à l'augmentation de l'aire interfaciale.

La réticulation dynamique provoque une nette diminution de $\tan(\delta)$ sur toute la gamme de fréquence avec des valeurs à basse fréquence proche de 0.1. Ceci indique un comportement très élastique, proche de celui d'un solide élastique idéal ($\tan(\delta)=0$). On remarquera que le procédé de mise en œuvre utilisé n'a pas d'influence sur le comportement viscoélastique final du TPV. Ceci est cohérent avec les taux d'insolubles (cf. Tableau 15) sensiblement identiques obtenus (~ 98% dans les deux procédés) et les morphologies similaires observées à l'issue de l'étape de réticulation (cf. Figure 109).

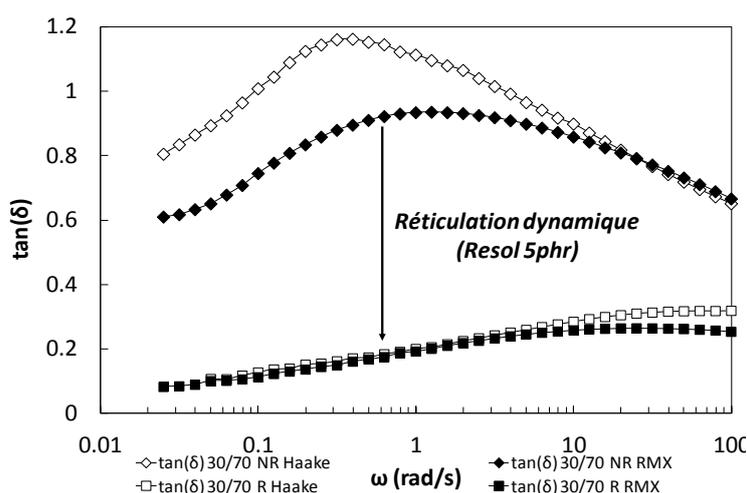


Figure 114 : Tan(δ) de mélanges PP/EPDM 30/70 non réticulés (losanges) et réticulés (carrés) élaborés dans le Haake (symboles blancs) et dans le RMX® (symboles noirs)

Malgré les nombreuses études menées sur la rhéologie des TPV [46,48-52], peu de ces travaux ont tenté de modéliser le comportement rhéologique de ces matériaux. Nous avons pu voir précédemment (cf. *Chapitre 4*) que des modèles issus de la modélisation micromécanique ont été testés afin de pouvoir prédire le comportement viscoélastique des TPV. On peut citer le modèle de

Coran et Patel [53] et le modèle de Veenstra [54]. Ces deux modèles sont basés sur des combinaisons de modèles série (Eq. 1) et parallèle (Eq. 2).

$$\mathbf{G}_{\text{série}}^* = \left[\frac{\varphi_1}{\mathbf{G}_1^*} + \frac{\varphi_2}{\mathbf{G}_2^*} \right]^{-1} \quad (1)$$

$$\mathbf{G}_{//}^* = \varphi_1 \mathbf{G}_1^* + \varphi_2 \mathbf{G}_2^* \quad (2)$$

où : 1 et 2 représentent respectivement la phase PP et la phase EPDM

\mathbf{G}^* et φ_i sont les modules complexes et fractions volumiques de la phase i .

Le modèle de Coran et Patel est défini par :

$$\mathbf{G}_{\text{Coran}}^* = f \mathbf{G}_{//}^* + (1-f) \mathbf{G}_{\text{série}}^* \quad (3)$$

où : f est le degré d'applicabilité du modèle parallèle. Ce paramètre permet de quantifier la continuité de la phase possédant le plus haut module (l'EPDM dans notre cas).

Le modèle de Veenstra (Veenstra-D) s'exprime quant à lui par :

$$\mathbf{G}_{\text{Veenstra,D}}^* = \frac{a^2 b \mathbf{G}_1^* + (a^3 + 2ab + b^3) \mathbf{G}_1^* \mathbf{G}_2^* + ab^2 \mathbf{G}_2^*}{b \mathbf{G}_1^* + a \mathbf{G}_2^*} \quad (4)$$

Le facteur a est relié à la fraction volumique de la première phase par :

$$\varphi_1 = 3a^2 - 2a^3 \quad (5)$$

Réciproquement, $b = 1-a$. Ainsi, b est relié à la fraction volumique de la deuxième phase par :

$$\varphi_2 = 3b^2 - 2b^3 \quad (6)$$

Pour les deux modèles, les paramètres sont donc reliés à la composition et à la morphologie des mélanges. Sengers et al. [48] ont ainsi tenté d'adapter ces modèles afin de modéliser le comportement de mélanges PP/SEBS et PP/EPDM réticulés dynamiquement. Les auteurs ont trouvé un bon accord entre les propriétés viscoélastiques des mélanges PP/SEBS et le modèle Veenstra-D.

En partant de l'analogie avec les systèmes fortement chargés, Goharpey et al. [50] ont observé que le comportement rhéologique des TPV était en bon accord avec celui prédit par le modèle de Jarzelski [55], initialement développé pour des suspensions :

$$\eta_{\text{susp}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} + \frac{9}{8} k \left[\frac{(\varphi / \varphi_m)}{1 - (\varphi / \varphi_m)^{1/3}} \right]^n \dot{\gamma}^{n-1} \quad (7)$$

où : φ est la concentration de la phase dispersée

φ_m est la fraction d'empilement compact maximal des particules d'EPDM réticulées ($\varphi=0.64$)

τ représente le seuil d'écoulement

n est l'indice d'écoulement

Les auteurs ont obtenu un bon accord entre le comportement rhéologique d'un mélange PP/EPDM 40/60 réticulé dynamiquement et le modèle de Jarzebski. Ces mêmes auteurs ont également utilisé un modèle de Palierne modifié. Le modèle de Palierne original est simplifié afin de se rapprocher de l'équation d'Einstein servant à décrire une suspension diluée contenant des sphères rigides et une contribution additionnelle prenant en compte l'agglomération des particules réticulés (et donc la fraction maximal d'empilement ϕ_m) :

$$G_{\text{susp}}^* = a_1 \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right) + a_2 \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right)^2 + G_m^* \frac{1 + 3\phi H}{1 - 2\phi H} \Big|_{H=1/2} \quad (8)$$

Dans ce modèle $a_1 = -6.1 \times 10^4$ et $a_2 = 2.2 \times 10^5$ sont des paramètres définis empiriquement.

Les auteurs ont également trouvé une bonne corrélation entre leur modèle de Palierne modifié et le comportement viscoélastique pour des mélanges PP/EPDM présentant une phase réticulée majoritaire (60 wt%).

4. Propriétés mécaniques des TPV

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des TPV réalisés, des essais en traction simple ont été effectués. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 50 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation initiale $\dot{\epsilon}$ de $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.1. Impact de la réticulation sur les propriétés mécaniques

La Figure 115 permet de visualiser l'influence de la réticulation dynamique sur les propriétés mécaniques d'un mélange PP(2) 30/70 non réticulé élaboré au RMX®. Le mélange non réticulé présente un allongement maximal à la rupture de 215% et une contrainte maximale de 2.2 MPa. Ces valeurs sont relativement faibles pour l'application finale recherchée pour ce type de matériau et en particulier pour la recouvrance élastique. Ces propriétés sont assez proches de celles d'un EPDM plastifié non réticulé (non représenté sur la Figure 115). La détermination des propriétés mécaniques de ce dernier s'est avérée difficile à cause de la sensibilité de la cellule de mesure. En effet la contrainte maximale pour cet échantillon n'excède pas 0.5 MPa et l'allongement maximal est inférieur à 100%.

Les propriétés finales du mélange physique PP(2) 30/70 peuvent donc être interprétées comme la moyenne pondérée des différentes phases en présence. Le gain en élasticité peut quant à lui être expliqué par la morphologie co-continue développée pour ce type de mélange.

La réticulation dynamique change radicalement le comportement mécanique du mélange PP(2) 30/70 : un allongement maximal à la rupture de 620% (soit une valeur 3 fois supérieure à celle obtenue pour un échantillon non réticulé) est atteint pour une contrainte maximale 6 fois supérieure à celle de l'échantillon non réticulé (13.2 MPa). Ce gain en élasticité peut être attribué à densité de réticulation élevée de la phase EPDM (~ 98%). En effet la réticulation, crée des ponts chimiques

intermoléculaires stables et donc un réseau covalent tridimensionnel. Statistiquement, l'augmentation du nombre de ces liaisons covalentes intermoléculaires va diminuer la distance entre deux points de réticulation et de ce fait diminuer la masse molaire entre ces ponts chimiques (M_c). Celle-ci dépend du nombre de fonctions diènes pouvant réagir et de l'efficacité de la réticulation. L'élasticité du réseau réticulé formé peut donc être théoriquement décrite [56] par :

$$G_e = \frac{\rho RT}{M_c} = \nu RT \quad (9)$$

où : ν est le nombre de moles de chaînes actives par unité de volume

M_c est la masse molaire moyenne de ces chaînes

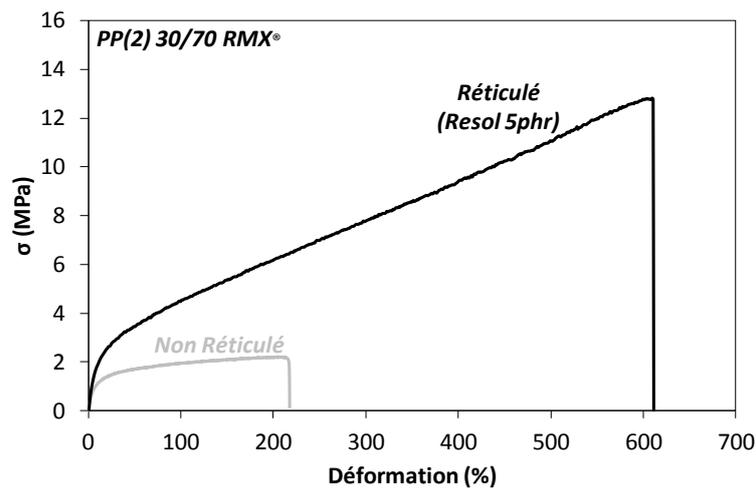


Figure 115 : Comportement mécanique de mélanges PP(2) 30/70 non-réticulé et réticulé (Resol, 5phr) réalisés au RMX® (Traction simple, $T=25^\circ\text{C}$, $\nu=50$ mm/s).

Néanmoins, l'élasticité seule de la phase EPDM suite à la réticulation ne suffit pas à expliquer les bonnes propriétés du TPV formé. En effet ce matériau contient 30% de PP, matériau semi-cristallin et par définition peu déformable (cf. Figure 115). La nature semi-cristalline de cette phase PP ainsi que la morphologie finale obtenue suite à la réticulation dynamique sont les deux clés nécessaires à la compréhension des mécanismes de déformation d'un TPV. Les différentes études liées aux mécanismes de déformation de matériaux TPV [6,14,30-37] ont été résumées dans la partie bibliographique de ce *Chapitre 5* (cf. 1.4.3). Ces études ont permis de constater que, outre la déformation permise par la phase EPDM réticulée, l'origine de la déformabilité et de la recouvrance élastique des TPV était due à plusieurs facteurs :

- Le mécanisme de déformation de type *shear yielding* de la phase PP s'avère être le mécanisme de déformation principale des TPV. Des cavités interlamellaires apparaissent progressivement au cours de la déformation et sont responsables de la fracture macroscopique de l'échantillon [14]. La diminution de la taille des particules d'EPDM

réticulés contribue significativement à retarder l'apparition de ces cavités et donc à améliorer les propriétés mécaniques finales de ces matériaux.

- La recouvrance élastique est permise par la déformation initiale des zones de PP les plus fines entourant les inclusions d'EPDM réticulées. Ces zones vont subir une déformation dans la limite élastique du PP, et agir comme un adhésif *in-situ* pour les particules d'EPDM interconnectées [33]. La recouvrance globale du matériau est assurée par la recouvrance de la phase EPDM réticulée, cette dernière entraînant avec elle en la repliant la phase PP située à l'équateur des inclusions [6,34,35].
- Enfin, l'échelle de taille de la morphologie co-continue générée suite à la réticulation ainsi que la nature de l'interface ont un impact sur les propriétés finales [36,37].
- D'autres facteurs, liés à la réticulation de la phase EPDM peuvent avoir un impact sur les propriétés élastiques. En effet, outre la densité de réticulation en elle-même, l'homogénéité du réseau formé doit être considérée. Des variations de densité du réseau réticulé, provoquées par exemple par une mauvaise distribution/dispersion de la résine phénolique dans l'ensemble du matériau peut provoquer une rupture macroscopique prématurée de l'échantillon.

4.2. Impact du procédé de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques

L'impact du procédé de mise en œuvre (Haake vs. RMX®) sur les propriétés mécaniques finales est indiqué en Figure 116. A la vitesse de déformation de 50 mm/min, on constate peu d'influence du procédé sur l'allongement à la rupture et la contrainte maximale de mélanges PP(2)/EPDM 30/70 non réticulés. On notera que pour les échantillons concernés, le module d'Young, indicateur d'une certaine rigidité de l'échantillon, est déterminé dans la limite élastique (i.e. pour de faibles déformations) avant l'apparition de déformations irréversibles. Ce critère a ici peu de sens physique dans la mesure où la principale propriété de l'échantillon recherchée est la recouvrance de l'élasticité, et ce même après des déformations importantes. De ce fait les valeurs de module d'Young indiquées en Figure 116 sont très faibles.

Après l'étape de réticulation dynamique, nous constatons pour les deux procédés une nette amélioration de l'allongement maximal à la rupture. Ce dernier est multiplié par un facteur 3 suite à la réticulation quel que soit le procédé considéré. Si l'on compare les deux procédés entre eux, des valeurs supérieures de la contrainte maximale (+ 105%) ainsi que de l'allongement maximal à la rupture (+ 20%) sont obtenues pour des TPV élaborés au RMX® par rapport à ceux réalisés au Haake.

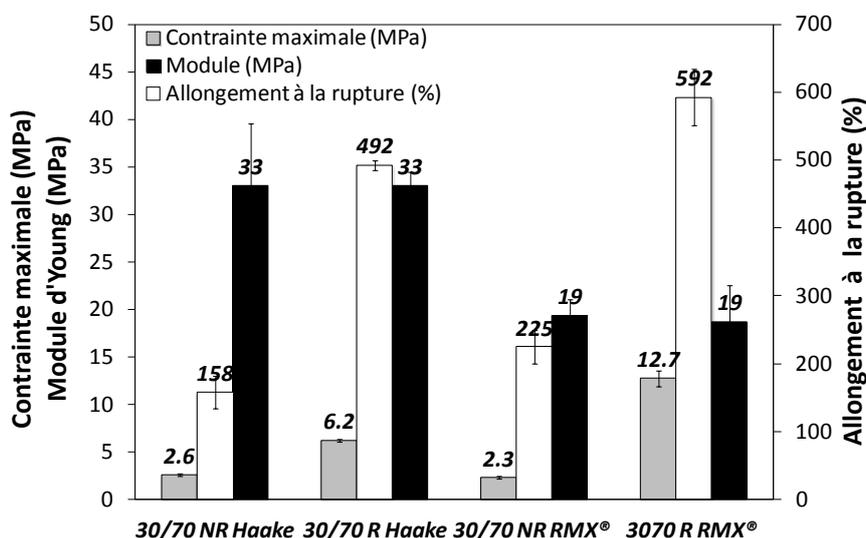


Figure 116 : Propriétés mécaniques (moyenne sur 5 éprouvettes) de mélanges PP(2)/EPDM non-réticulés (NR) et réticulés (R) (Traction simple, T=25°C, v=50mm/min) - Comparaison entre le Haake et le RMX®.

Cette amélioration des propriétés finales suite à la réticulation dans le RMX® est néanmoins difficile à relier directement au procédé utilisé. En effet, nous avons pu constater que les phénomènes physico-chimiques en jeu dans le développement des morphologies de ces matériaux réticulés (et donc des propriétés finales) étaient nombreux et interdépendants. Les taux d'insolubles élevés (~98%) et sensiblement identiques obtenus dans les deux mélangeurs permettent de penser que l'amélioration des propriétés observée pour des mélanges PP/EPDM 30/70 réticulés dans le RMX® proviendrait essentiellement d'une différence au niveau des morphologies observées.

Cependant, l'observation microscopique de ces matériaux réticulés n'a pas permis de mettre en évidence une influence majeure du procédé sur les morphologies observées. Néanmoins, une bonne répartition de la résine phénolique au cours du mélange, une bonne dispersion des microgels d'EPDM au cours de l'étape de réticulation dans le RMX® (cf. Figure 109b2 et Figure 110b) ainsi que l'établissement de morphologies co-continues présentant une échelle de taille faible (cf. Figure 111b) avec une largeur des domaines de PP située entre 1 et 2 μm (cf. Figure 111b) peuvent expliquer le bon comportement mécanique observé suite à la réticulation dans le RMX®.

CONCLUSIONS

Ces premiers résultats ont permis de valider la procédure de réticulation dynamique développée dans le RMX® au cours de cette thèse. L'étude bibliographique ainsi que les résultats expérimentaux obtenus ont permis de mettre en relief la complexité des phénomènes physico-chimiques (cinétique de réticulation, augmentation sélective de la viscosité de la phase EPDM, inversion de phase...) mis en jeu au cours de cette étape cruciale pour l'établissement des propriétés élastiques finales du TPV.

Le couplage de plusieurs techniques microscopiques (MEB, MET, AFM) a permis de mettre en évidence le développement d'une morphologie complexe de notre mélange PP/EPDM 30/70 suite à l'étape de réticulation comprenant à la fois des zones où l'inversion de phase a eu lieu (redispersion de l'EPDM réticulé sous forme d'agglomérats plus ou moins interconnectés) ainsi que des zones où les deux phases présentent une structure continue.

L'impact du procédé sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques du TPV formé est cependant relativement modéré. Cela peut s'expliquer par la similitude des morphologies observées suite à la réticulation dynamique dans les deux procédés ainsi que par les taux d'insoluble très élevés obtenus dans les deux cas.

Néanmoins, cette phase de réticulation dynamique représentant l'étape-clé quant à l'obtention des propriétés finales de ces TPV pourrait encore faire l'objet d'améliorations au niveau du RMX®. Ainsi, on pourrait tout à fait imaginer une procédure faisant intervenir une résine phénolique présentant une cinétique de réticulation plus lente à la température de mise en œuvre ($T=190^{\circ}\text{C}$). Cette dernière couplée à un mélange intensif dès l'introduction des composants dans le mélangeur permettrait à la fois une bonne distribution/diffusion de la résine avant que celle-ci n'ait réellement commencée à réagir avec l'EPDM.

Les informations apportées par la littérature et par cette étude nous permettent de proposer le mécanisme suivant lors de l'étape de réticulation dynamique. Dans un premier temps, les contraintes de cisaillement/élongation générées dans le RMX® favorisent les mécanismes de déformation/rupture/coalescence de particules viscoélastiques (mécanismes de Rayleigh-Taylor). La réticulation, pour être efficace, nécessite donc une répartition uniforme de l'agent réticulant dans une phase élastomère correctement dispersée. Les contraintes liées à l'écoulement ainsi que l'augmentation progressive de la viscosité de la phase EPDM, conduisent à la fragmentation de la phase EPDM, initialement continue, sous forme de microgels d'EPDM plus ou moins interconnectés. Au-delà d'un certain degré d'avancement de la réticulation correspondant à un taux d'insoluble de 70% [38], la dispersion de ces microgels d'EPDM est cette fois assurée par un mécanisme d'érosion

de la phase réticulée [20] permettant toujours une fragmentation des microgels d'EPDM tout en conduisant à une dispersion moins homogène.

A travers la compréhension de ce mécanisme complexe qui entre en jeu dans le développement de la morphologie d'un TPV, la phase déterminante pour l'obtention de morphologies fines et donc de propriétés finales optimales semble donc être la phase de formation des microgels d'EPDM à partir de la structure initialement co-continue (pour des taux d'insoluble compris entre 0 et 70%). Une optimisation des conditions opératoires au RMX® lors de cette phase permettrait ainsi d'aboutir à une redispersion plus fine des microgels en formation et ainsi faciliter l'inversion de phase. De plus, similairement aux travaux initiés par Martin et al. [38], nous pourrions imaginer d'étudier l'impact de notre procédé de mélange élongationnel sur la dispersion d'une phase élastomère préalablement réticulée afin de vérifier si une meilleure dispersion est obtenue pour ce taux d'insoluble critique établi à 70%.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A.Y. Coran and R. Patel, "Thermoplastic Elastomers Based on Dynamically vulcanised elastomer/thermoplastic blends", in *Thermoplastic Elastomers* G. Holden, R.P. Quirk, and H.R. Kricheldorf, Eds., Hanser Publishers, Munich (2004)
2. S. Abdou-Sabet and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, (1991).
3. A.M. Gessler and W.H. Haslett, U.S. Patent, 3,037,954 (1962).
4. W.K. Fischer, U.S. Patent, 3,758,643 (1973).
5. W.K. Fischer, U.S. Patent, 3,806,558 (1974).
6. M. Van Duin, *Macromol. Symp.*, **233**, 11 (2006).
7. M.-N. Bouchereau, "Formulation des Elastomères", in *Génie Mécanique des Caoutchoucs* C. G'Sell and A. Coupard, Eds., Apollor, Nancy (1997)
8. IFOCA, *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères*, Groupe Français d'Etudes et Applications des Polymères, Strasbourg (1984).
9. J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Academic Press, San Diego (1994).
10. M. Van Duin, *Kaut. Gummi Kunstst.*, **55(4)**, 150 (2002).
11. M. Van Duin and A.V. Machado, *Polym. Degrad. Stab.*, **90(2)**, 340 (2005).
12. R. Winters, J. Lugtenburg, V.M. Litvinov, M. Van Duin, and H.J.M. De Groot, *Polymer*, **42(24)**, 9745 (2001).
13. A.V. Machado and M. Van Duin, *Polymer*, **46(17)**, (2005).
14. R.M.A. L'Abée, M. Van Duin, A.B. Spoelstra, and J.G.P. Goossens, *Soft Matter*, **6(8)**, (2010).
15. C. Joubert, Elaboration d'un matériau thermoplastique élastomère vulcanisé dynamiquement, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine (2001)
16. H.J. Radsch, "Phase morphology of dynamically vulcanized thermoplastic vulcanizates", in *Micro- and Nanostructured Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces* C. Harrats, S. Thomas, and G. Groeninckx, Eds., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton (2006)
17. N. Dargère, Nouvelle voie de réticulation et de renforcement d'un TPV de type PP/EPDM, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2012)
18. H.J. Radsch and T. Pham, *Kaut. Gummi Kunstst.*, **49(4)**, (1996).
19. F. Goharpey, A.A. Katbab, and H. Nazockdast, *Rubber Chem. Technol.*, **76(1)**, 239 (2003).
20. P.A. Bhadane, N. Virgilio, B.D. Favis, M.F. Champagne, M.A. Huneault, and F. Tofan, *AIChE J.*, **52(10)**, 3411 (2006).
21. A. Nicolini, T.L.Á. de Campos Rocha, and M.A. Maldaner Jacobi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109(5)**, 3093 (2008).
22. S. Abdou-Sabet, R.C. Puydak, and C.P. Rader, *Rubber Chem. Technol.*, **69(3)**, (1996).
23. C.F. Antunes, A.V. Machado, and M. Van Duin, *Eur. Polym. J.*, **47(7)**, 1447 (2011).
24. F. Goharpey, R. Foudazi, H. Nazockdast, and A.A. Katbab, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107(6)**, 3840 (2008).
25. S. Shahbikian, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M.D. Ellul, J. Cheng, P. Shirodkar, and H.P. Nadella, *Polym. Eng. Sci.*, **52(2)**, 309 (2012).
26. A.K. Jain, A.K. Nagpal, R. Singhal, and N.K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78(12)**, 2089 (2000).
27. A.Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53(1)**, 141 (1980).
28. A.Y. Coran and R. Patel, U.S. Patent, 4,130,535 (1978).
29. G. Martin, C. Barres, P. Sonntag, N. Garois, and P. Cassagnau, *Mater. Chem. Phys.*, **113(2-3)**, 889 (2009).
30. H.H. Araghi, *Proceedings of the International Rubber Conference*, (2001).
31. A. Van Der Wal and R.J. Gaymans, *Polymer*, **40(22)**, 6067 (1999).
32. Y. Yang, T. Chiba, H. Saito, and T. Inoue, *Polymer*, **39(15)**, 3365 (1998).
33. Y. Kikuchi, T. Fukui, T. Okada, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **31(14)**, 1029 (1991).
34. J. Oderkerk, G. de Schaetzen, B. Goderis, L. Hellemans, and G. Groeninckx, *Macromolecules*, **35(17)**, (2002).
35. J. Oderkerk, G. Groeninckx, and M. Soliman, *Macromolecules*, **35(10)**, 3946 (2002).
36. M.C. Boyce, K. Kear, S. Socrate, and K. Shaw, *J. Mech. Phys. Solids*, **49(5)**, (2001).
37. M.C. Boyce, S. Socrate, K. Kear, O. Yeh, and K. Shaw, *J. Mech. Phys. Solids*, **49(6)**, (2001).
38. G. Martin, C. Barres, P. Sonntag, N. Garois, and P. Cassagnau, *Eur. Polym. J.*, **45(11)**, 3257 (2009).
39. P.A. Bhadane, M.F. Champagne, M.A. Huneault, F. Tofan, and B.D. Favis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44(14)**, 1919 (2006).
40. C.H. Arns, M.A. Knackstedt, A.P. Roberts, and V.W. Pinezewski, *Macromolecules*, **32(18)**, 5964 (1999).
41. B. Nysten, A. Ghanem, J.-L. Costa, and R. Legras, *Polym. Int.*, **48(4)**, (1999).

42. B. Nysten, R. Legras, and J.L. Costa, *J. Appl. Phys.*, **78(10)**, (1995).
43. M.D. Ellul, A.H. Tsou, and W. Hu, *Polymer*, **45(10)**, 3351 (2004).
44. S. Shahbikian, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, M.D. Ellul, H.P. Nadella, J. Cheng, and P. Shirodkar, *Polym. Eng. Sci.*, **51(11)**, 2314 (2011).
45. M. Castro, F. Prochazka, and C. Carrot, *J. Rheol.*, **49(1)**, 149 (2005).
46. L.A. Goettler, J.R. Richwine, and F.J. Wille, *Rubber Chem. Technol.*, **55(5)**, 1448 (1982).
47. P. Steeman and W. Zoetelief, *SPE Tech. Papers*, **46**, 3297 (2000).
48. W.G.F. Sengers, P. Sengupta, J.W.M. Noordermeer, S.J. Picken, and A.D. Gotsis, *Polymer*, **45(26)**, 8881 (2004).
49. E.V. Prut, N.A. Erina, J. Karger-Kocsis, and T.I. Medintseva, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109(2)**, 1212 (2008).
50. F. Goharpey, H. Nazockdast, and A.A. Katbab, *Polym. Eng. Sci.*, **45(1)**, 84 (2005).
51. T. Medintseva, N. Erina, and E. Prut, *Macromol. Symp.*, **176**, 49 (2001).
52. T.I. Medintseva, V.E. Dreval, N.A. Erina, and E.V. Prut, *Polym. Sci., Part A*, **45(12)**, 1213 (2003).
53. A.Y. Coran and R. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20(11)**, 3005 (1976).
54. H. Veenstra, P.C.J. Verkooijen, B.J.J. Van Lent, J. Van Dam, A.P. De Boer, and A.P.H.J. Nijhof, *Polymer*, **41(5)**, 1817 (2000).
55. G.J. Jarzebski, *Rheol. Acta*, **20(3)**, 280 (1981).
56. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY (1953).

**VI. CHAPITRE 6 : DISPERSION DE CHARGES
LAMELLAIRES CONDUCTRICES A BASE DE
GRAPHENE DANS UNE MATRICE POLYPROPYLENE**

INTRODUCTION

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier la dispersion de nanocharges lamellaires conductrices à base de graphène. Depuis l'obtention du prix Nobel de Physique par Geim et Novoselov en 2010 pour leur étude des propriétés physiques du graphène en 2004 [1], ce matériau a suscité un émoi considérable au sein de la communauté scientifique internationale et a ouvert de nouvelles voies de recherche dans différents domaines (physique théorique, nanoélectronique, chimie, nanocomposites). Cette étude s'inscrit dans le projet MACOPHENE, en partenariat avec la société Hutchinson et le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de Lyon, et visant à développer de nouveaux matériaux composites conducteurs. Ces matériaux sont généralement constitués d'une matrice polymère isolante et de particules conductrices carbonées (noir de carbone, nanotubes de carbone) ou métalliques.

L'enjeu principal de ce projet vise à développer de nouvelles voies de synthèse et de dispersion à partir de charges graphitiques. Les feuillets élémentaires du graphite, connus sous le nom de *graphène*, présentent d'excellentes propriétés électriques ainsi qu'un facteur de forme élevé ($D/e > 100$) [2,3], et représentent ainsi une alternative séduisante aux nanotubes de carbone (NTCs). Ces charges de type 1D sont également connues pour leur facteur de forme élevé mais sont également à l'origine de matériaux fortement anisotropes, et présentent généralement des problèmes de dispersion au sein d'une matrice polymère (agrégation sous forme de « fagots ») voire de toxicité (inhalation/ingestion de nanoparticules).

La dispersion de charges graphitiques lamellaires sous forme de feuillets individualisés de graphène dans une matrice polymère représente ainsi un enjeu scientifique considérable, tant d'un point de vue académique qu'industriel (développement de nouveaux matériaux conducteurs, blindage électromagnétique). L'obtention d'une dispersion nanométrique de la charge est indispensable afin d'obtenir des seuils de percolation rhéologique et électrique les plus bas possibles. Une première voie de recherche développée au laboratoire IMP de Lyon (Thèse A. Guimont) et basée sur une approche « chimique » vise à obtenir des feuillets fonctionnalisés et individuels de graphène en partant d'une charge de type graphite oxydé (GO). Une approche orientée « procédé » développée ce dernier chapitre vise à tester les potentialités d'un nouveau procédé de mélange (RMX®) afin de voir l'impact des écoulements élongationnels sur la dispersion/exfoliation de charges graphitiques lamellaires.

Une première partie va donc présenter un état de l'art des principales charges graphitiques lamellaires dérivées du graphène, leurs voies d'obtention et leurs principales propriétés. Ce domaine de recherche, exceptionnellement vaste, va être limité dans notre cas à une application précise : l'incorporation de ces charges conductrices de type GNP (Graphite Nano-Platelet) et TrGO (GO réduit

thermiquement) à l'état fondu dans une matrice polymère. Les principales voies de dispersion seront présentées ainsi que les propriétés rhéologiques, mécaniques et électriques des composites formés.

Expérimentalement, une seconde parties sera consacrée à l'étude d'une charge graphitique lamellaire de type « Graphite Nano-Platelet » (GNP) et commercialisée sous le nom xGNPTM. Les résultats concernant la caractérisation structurale (MEB, DRX) et thermiques (ATG) du xGNP seront présentées.

Ensuite, une approche visant à disperser ces charges dans une matrice polyoléfine (PP) hydrophobe non compatibilisée et compatibilisée à l'aide de polypropylène-greffé-anhydride maléique (PP-g-MA) sera présentée ainsi que les propriétés rhéologiques, mécaniques, électriques et thermiques des composites formés. Une attention toute particulière sera portée sur l'impact du mélange élongationnel sur l'état de dispersion.

Enfin, la dispersion de xGNP dans mélange biphasique PP/EPDM présentant une structure co-continue sera présentée ainsi que la caractérisation morphologique et électrique du système ternaire formé.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. *Structure et propriétés remarquables du graphène*

Le graphène est devenu ces dernières années l'objet d'une intense activité de recherche, en raison de ses propriétés physiques remarquables [1,4]. Ce matériau n'a, a priori, rien d'extraordinaire : il s'agit d'une couche plane d'atomes de carbone sp^2 , constituée par la répétition de motifs hexagonaux où les atomes de carbone sont situés à chacun des 6 sommets. Cette structure cristalline bidimensionnelle possède une épaisseur atomique et rappelle ainsi une structure en forme de nid d'abeilles. Geim et Novoselov [5] ont décrit le graphène comme l'élément constitutif principal de toutes les différentes formes allotropes de carbone (Figure 117). Enroulé, il permet de fabriquer des fullerènes (0D). Replié sur lui-même, un mono-feuillet de graphène forme un nanotube de carbone (1D). Enfin plusieurs feuilles de graphène superposées constituent le graphite (3D), présent abondamment à l'état naturel. En 2008, on estime la production mondiale de graphite à près de un million de tonnes.

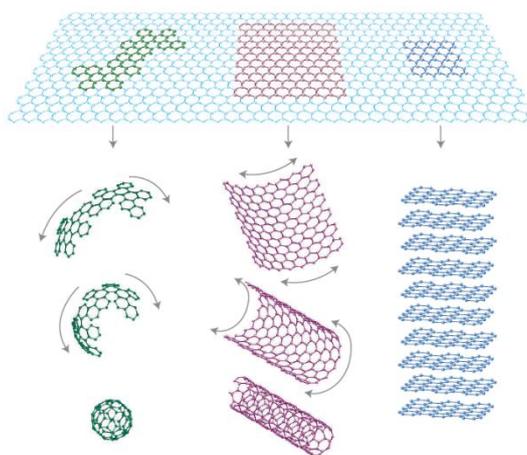


Figure 117 : Le graphène en tant que « brique élémentaire » de toutes les différentes formes allotropes du carbone. D'après [5].

La première méthode visant à produire des mono-feuillets de graphène a été reportée dans la littérature en 1979 [6]. En 2004, deux chercheurs britanniques, Geim et Novoselov, publient des résultats obtenus à partir d'une monocouche de graphène, elle-même obtenue par exfoliation micromécanique [1]. Cette méthode également connue sous le nom de « *Scotch tape method* » ou méthode « *peel-of* » consiste à peler à l'aide d'un ruban adhésif, des cristaux de graphite, feuillet après feuillet. L'étude de ces mono-feuillets d'épaisseur atomique (Figure 118) a mis en évidence des propriétés électroniques, thermiques et mécaniques remarquables :

- Avec un module d'Young de 1 TPa et une contrainte maximale de 130 GPa, le graphène est tout simplement le matériau le plus résistant jamais mesuré [7].

- Il possède une conductivité thermique de **5000 W.m⁻¹.K⁻¹**, correspondant aux plus hautes valeurs reportées pour des nanotubes de carbone [8].
- Le graphène possède une très forte mobilité électronique ($\mu = 200\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [9] ainsi qu'une conductivité électrique σ de **6 x 10⁴ S/cm** [10]. Ces propriétés sont également associées à un phénomène de transport de charges intéressant : l'effet Hall [11]. Lorsque le graphène est traversé par un courant et soumis à un champ électromagnétique perpendiculaire au courant, il y a création d'une différence de potentiel au sein du matériau.
- Une très grande surface spécifique théorique jusqu'à **2630 m²/g** [12] couplée à des une bonne imperméabilité aux gaz [13] font du graphène le candidat idéal en tant que nanocharge visant à améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, électriques et barrières des polymères.

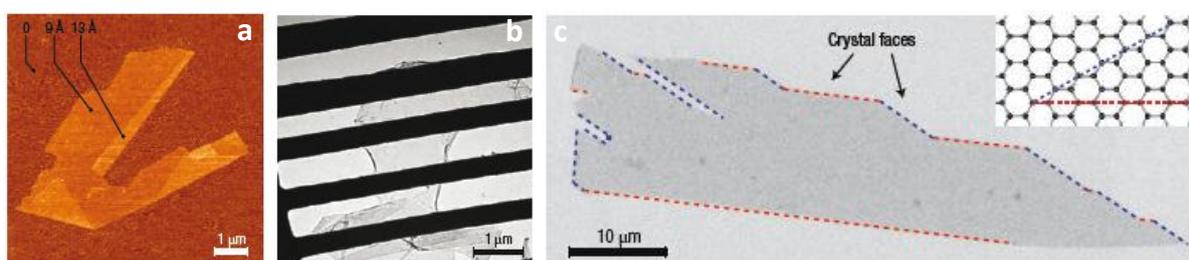


Figure 118 : Observation d'un mono-feuillet de graphène d'épaisseur atomique : a) par AFM, b) par MET, c) par MEB. D'après Geim et al. [5].

Les propriétés intrinsèques exceptionnelles décrites précédemment ont été comparées à celles d'autres matériaux dans le Tableau 16. Un énorme intérêt de la part de la communauté scientifique et de nombreuses recherches académiques et industrielles ont lieu à travers le monde afin de pouvoir produire des matériaux nanostructurés à base de graphène.

| Matériau | Module de Young (GPa) | Conductivité thermique (W.m ⁻² .K ⁻¹) | Mobilité électronique (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) |
|----------------------|-----------------------|--|--|
| Graphène | 1100 | 5000 | 200 000 |
| Aluminium | 69 | 237 | - |
| Cuivre | 124 | 390 | - |
| Polyoléfine | 0,2 à 1 | 0,2 | - |
| Nanotubes de carbone | 1200 | - | 100 000 |
| Silicium | - | - | 1400 |

Tableau 16 : Comparaison des propriétés thermiques, mécaniques et électroniques du graphène avec celles de différents matériaux.

Cet engouement est clairement mis en évidence par la croissance exponentielle du nombre de publications comportant le terme « graphene composites » comme mot-clé dans les bases de données scientifiques mondiales (Figure 119).

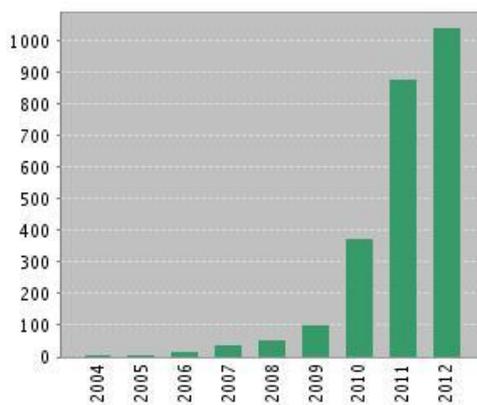


Figure 119 : Nombre de publications scientifiques par année comportant le mot-clé « graphene composites » (Source : ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters, Septembre 2012).

2. Voie d'obtention du graphène

Le but de cette étude bibliographique n'étant pas de détailler les nombreuses voies de production de graphène envisagées dans la littérature, nous invitons le lecteur à se référer plus précisément aux articles publiés par Kim et al. [14] ainsi que par Potts et al. [15] qui décrivent exhaustivement les différentes avancées dans le domaine des matériaux composites à base de graphène. On distingue deux approches dans la littérature : l'approche *bottom-up* ainsi que l'approche *top down*.

2.1. L'approche *bottom-up* :

le graphène peut être obtenu par différentes méthodes telles que l'exfoliation micro-mécanique [1], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [16-19], la décharge d'arc électrique [20,21], la croissance épitaxiale sur carbure de silicium (SiC) [22-24], la synthèse à partir de précurseurs chimiques [25], l'ouverture de nanotubes de carbone [26-28] et l'auto-assemblage de tensio-actifs [29]. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des monofeuillets de graphène de grande taille et comportant peu de défauts structuraux. Cependant, les quantités obtenues sont très faibles, limitant ces techniques à des études fondamentales et à des applications électroniques. De par leur faible rendement et malgré la grande qualité des feuillets produits, elles restent peu envisageables pour la production à l'échelle industrielle de graphène en tant que charge.

2.2. L'approche *top-down* :

Le graphène (ou les feuillets modifiés de graphène) sont obtenus le plus souvent par séparation/exfoliation de graphite ou de ses dérivés (graphite oxydé, graphite intercalé). L'abondance naturelle du graphite et le faible coût de cette matière première (inférieur à 1 €/kg) font du graphite le candidat de départ idéal pour la production de feuillets individualisés de graphène.

L'approche *top down* est clairement à l'heure actuelle la voie la plus prometteuse afin de produire du graphène à large échelle.

3. **Obtention de graphène à partir de graphite**

3.1. **Le Graphite**

Le graphite est un des quatre allotropes naturel du carbone avec le diamant, le fullerène et le carbone amorphe (charbon de bois, noir de carbone). Il possède une structure lamellaire caractérisée par un empilement de feuillets plans et hexagonaux : les graphènes (Figure 120). Ces feuillets sont liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals. La distance interfoliaire est de 3.35 Å et l'énergie de liaison évaluée à 5.9 kJ/mol a été déterminée expérimentalement par thermodésorption [30]. Au sein de chaque plan, les atomes de carbone sp^2 hybridés sont reliés entre eux par des liaisons covalentes d'une longueur de 1.41 Å et forment une structure hexagonale plane.

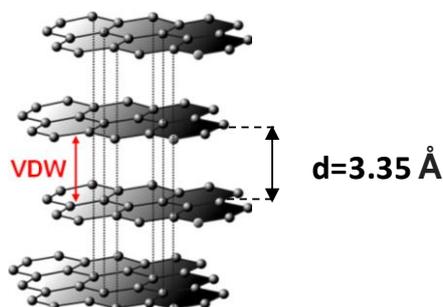


Figure 120 : Structure du graphite

La structure lamellaire particulière du graphite est intéressante dans une approche de type *top-down*. L'idée globale derrière cette approche est d'essayer de « détruire » la structure graphitique, i.e. de réussir à casser les forces de Van der Waals responsables de la cohésion entre les feuillets de graphène. Pour ce faire, deux approches sont principalement envisagées : l'exfoliation directe et l'intercalation de composés chimiques.

3.2. **Exfoliation directe du graphite**

Celle-ci peut se faire par broyage mécanique directe du graphite [31]. De façon générale cette approche est peu efficace et conduit à des particules de graphite de grande taille, peu exfoliées et présentant une distribution de taille large.

3.3. **Intercalation de composés chimiques**

L'intercalation est un procédé consistant à insérer un métal alcalin (K, Ca...) [32] ou un acide [33,34] entre les couches de graphène suivi d'un traitement thermique. Bunnell développa une méthode afin d'exfolier thermiquement un **graphite intercalé** ou **GIC** (*Graphite Intercalated Compound*) [35]. Celui-ci est soumis à un traitement thermique rapide (environ 900°C), conduisant à

une expansion importante (~ 100 fois) des couches selon l'axe principal. Le matériau obtenu est appelé **graphite expansé** ou **EG** (Expanded Graphite). Il possède une structure très poreuse « en accordéon » constituée de couches d'environ 100 nm d'épaisseur ayant un facteur de forme important. Cependant la structure lamellaire est conservée (Figure 121) et les épaisseurs obtenues sont trop importantes pour assurer une bonne dispersion au sein d'une matrice polymère.

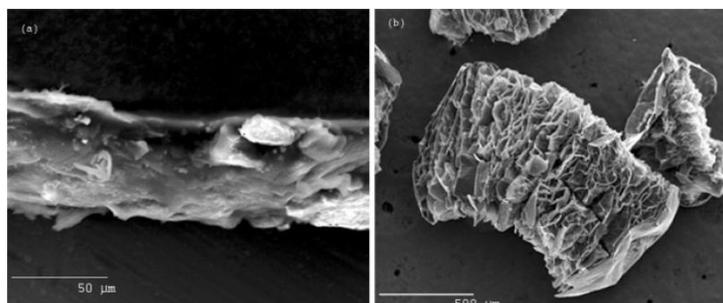


Figure 121 : Observation MEB : (a) de graphite intercalé (GIC) et (b) de graphite expansé (EG) [36].

Viculis et al. [32] ont développé un procédé à basse température impliquant du graphite intercalé avec du potassium, qui au contact de l'éthanol subit une violente exfoliation, produisant des GNP ultrafins. Ce procédé, bien qu'efficace est questionnable quant à sa dangerosité (risque d'explosion) et sa capacité à fournir de grosses quantités. Fukushima [36] a également développé un procédé d'exfoliation de graphite expansé par micro-ondes.

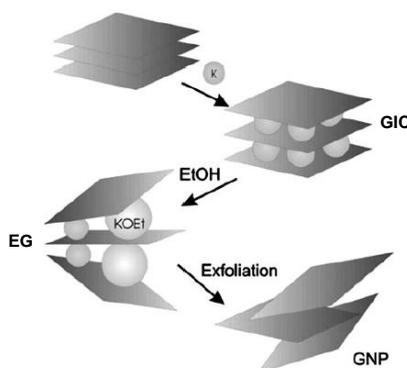


Figure 122 : Description schématique du processus d'intercalation/exfoliation afin d'obtenir des GNP : le graphite est intercalé (GIC) avec du potassium formant un composé KC_8 . Une seconde étape correspondant à un traitement thermique ou à la réaction avec un alcool provoque l'expansion du graphite (EG). Une étape ultérieure (broyage mécanique, ultrasons...) vise à détruire la structure expansée formée afin d'obtenir des « platelets » comprenant quelques feuillets d'épaisseur (GNP). D'après Viculis et al. [32].

En général, un broyage mécanique ou un traitement aux ultrasons [36,37] est utilisé afin de séparer les différentes couches d'EG entre elles permettant de diminuer l'épaisseur des couches (entre 10 et 100nm). Le matériau résultant est appelé **GNP** (Graphite Nano-Platelet). Il est composé de un à dix feuillets de graphène empilés. Selon le procédé utilisé, l'épaisseur des multi-feuillets obtenus se situe entre 0.34 et 100 nm pour un diamètre moyen compris entre 1 et 15 μm [38]. Le procédé visant à obtenir des GNP est illustré en Figure 122.

Compte tenu de leur facteur de forme important ainsi que de leur rigidité préservée au cours du processus, les GNP, bien que non entièrement exfoliés (conservation d'une structure multi-feuillet), peuvent améliorer de manière significative les propriétés électriques et mécaniques de matériaux polymères à des concentrations inférieures à celles obtenues pour du graphite naturel ou du graphite expansé (EG) [37,39-41]. De plus le processus de fabrication de ces charges est totalement transposable à l'échelle industrielle. Actuellement, ces charges issues de la recherche académique commencent à être disponibles par le biais de start-up spécialisées dans le domaine. Nous pouvons citer par exemple XG Sciences qui commercialise les GNP utilisés au cours de cette thèse.

4. Obtention de graphène à partir de graphite oxydé (GO)

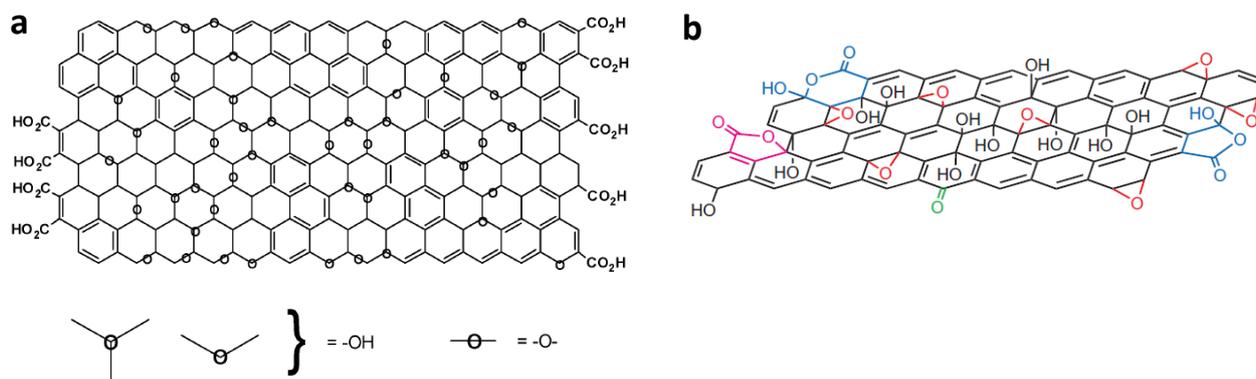
4.1. Production de GO

Les procédés d'obtention de graphite oxydé (GO) remontent au 19^{ème} siècle. On distingue les méthodes de Hummers, de Brodie et de Staudenmaier [42]. Toutes ces méthodes impliquent la présence d'acides forts et d'oxydants (H_2SO_4 et $KMnO_4$ pour la méthode de Hummers, $KClO_3$ (ou $NaClO_3$) et HNO_3 pour la méthode de Staudenmaier ou de Brodie. Le degré d'oxydation varie selon la méthode utilisée, les conditions de réaction et le type de graphite utilisé.

4.2. Structure du GO

Tout comme le graphite, le GO possède une structure lamellaire et est constitué d'un empilement de feuillets de graphène oxydés qui contiennent des groupements époxyde et hydroxyle dans le plan, ainsi que des fonctions acide carboxylique et cétone aux extrémités (Figure 123). La présence de ces fonctions provoque un espacement des feuillets par rapport au graphite : la distance interfoliaire passe ainsi de 3.35 Å à 6-12 Å selon le degré d'oxydation et le taux d'hydratation [43].

Bien que la structure exacte du GO soit toujours sujette à débat (plusieurs modèles basés sur des études expérimentales [44-50] et théoriques [51-54] ont été proposés dans la littérature), le modèle le plus communément accepté est celui de Lerf-Klinowski (Figure 123) [45,46]. Les travaux de Cai et al. [48] en RMN C^{13} ont montré que la présence de ces groupements a pour effet de modifier la structure plane initiale des feuillets, provoquant un empilement plus ou moins ordonné de couches de graphène oxydé ondulées. Récemment, Gao et al. [50] ont mis en évidence des fonctions lactones ainsi que des alcools tertiaires en plus des fonctions époxydes et hydroxyles.



4.3. Dispersion et stabilité du GO

Les GO ainsi obtenus sont donc fortement hydrophiles, ce qui permet de réaliser facilement des suspensions aqueuses de GO. Une exfoliation complète des feuillets de graphène oxydés peut être obtenue par simple sonication [55] ou par agitation magnétique pendant un temps suffisamment long [56]. Stankovich et al. [55] ont ainsi obtenus une suspension colloïdale stable de feuillets d'1 nm d'épaisseur, soit des feuillets individualisés de GO. La stabilité de ces suspensions colloïdales de graphène oxydé a été attribuée à leur charge surfacique négative [57,58], suggérant une répulsion électrostatique entre les feuillets de graphène oxydé et donc une stabilité de ces feuillets une fois exfoliés. Le GO peut ainsi être facilement dispersé dans l'eau sous forme de suspension colloïdale jusqu'à une concentration de 3 g/L [43].

A priori, de par sa nature hydrophile, le GO n'est pas soluble dans des solvants organiques ce qui le rend incompatible avec la plupart des polymères. Paredes et al. [59] ont cependant mis en évidence par AFM la dispersion de feuillets individuels de graphite oxydé dans l'eau ainsi que dans différents solvants organiques polaires (DMF, NMP, THF, éthylène glycol) par simple sonication. Des suspensions stables ont été obtenues dans ces différents solvants jusqu'à une concentration d'environ 0.5 g/L.

Jusqu'à présent seule l'exfoliation complète de GO permet de produire des suspensions stables de feuillets de carbone quasi-bidimensionnel, ouvrant ainsi des perspectives en termes de fonctionnalisation de ces nano-feuillets.

Une autre approche consiste à modifier chimiquement la surface des feuillets de graphène afin d'améliorer sa dispersion. Stankovich et al. [60] ont ainsi fait réagir des molécules à fonction isocyanate avec les fonctions hydroxyle et carboxylique des GO formant des fonctions uréthane et amide. Les feuillets ainsi modifiés sont stables dans les solvants polaires aprotiques. Niyogi et al. [61] ont réussi à greffer des longues chaînes alkyles aux extrémités des feuillets en faisant réagir les groupements carboxyliques (après activation avec du SOCl_2) avec de l'octadécylamine.

Wang et al. [62] ont fait réagir les groupements époxyde par ouverture de cycle en additionnant également de l'octadecylamine, ce qui permet d'obtenir des suspensions stables de graphène fonctionnalisé en solvant organique. Une autre étude par Yang et al. [63] a permis de fonctionnaliser les groupements époxyde par des silanes (APTS).

4.4. Réduction du GO

Bien que ces modifications chimiques permettent de générer des suspensions stables et homogènes de feuillets individuels de graphène oxydés, ces derniers sont par nature des isolants électriques (rupture des liaisons π -conjuguées due au greffage), contrairement au graphite. Le GO est donc un matériau isolant. Les valeurs de conductivité reportées dans la littérature sont très faibles comparées à celle du graphène, comme indiqué dans le Tableau 17.

| Matériau | Conductivité (S.m ⁻¹) | Référence |
|----------|--------------------------------------|-----------|
| GO | 6×10^{-5} | [64] |
| | 5×10^{-4} | [65] |
| | 2.6×10^{-4} | [66] |
| | 2.1×10^{-2} | [67] |
| | 2×10^{-2} | [68,69] |

Tableau 17 : Conductivité électrique du GO

La conductivité électrique du GO peut être significativement augmentée par *réduction chimique ou thermique*, permettant la restauration des liaisons sp^2 du réseau carboné et donc de la structure π -conjuguée du matériau, favorable à la circulation des électrons. Cette étape de réduction est indispensable afin de pouvoir obtenir des feuillets de graphène conducteurs.

4.4.1. Réduction chimique

La réduction des feuillets de graphites oxydés peut être envisagée en utilisant des réducteurs tels que l'hydrazine[67,70,71], la diméthylhydrazine [3], l'hydroquinone[72] ou NaBH_4 [73,74]. L'étape de réduction rend également les feuillets hydrophobes, ce qui provoque une agrégation irréversible des feuillets sans protection électrostatique ou stérique, rendant ainsi leur dispersion dans une matrice polymère impossible, d'où l'intérêt de fonctionnaliser les feuillets avant l'étape de réduction. Stankovich et al. [67] ont dans un premier temps obtenu après réduction à l'hydrazine une poudre noire constituée de feuillets de graphène conducteurs ($2 \times 10^2 \text{ S.m}^{-1}$) mais agglomérés et mis en évidence la diminution du nombre de fonctions hydroxyle et époxy en surface. Ils ont également proposé le mécanisme suivant pour la réduction du GO en présence d'hydrazine (Figure 124).

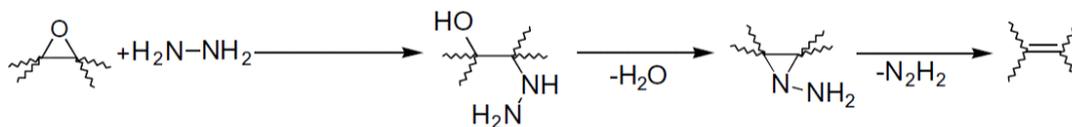


Figure 124 : Mécanisme de réduction du GO par l'hydrazine [67].

L'obtention de suspensions colloïdales stables de feuillets conducteurs par réduction à l'hydrazine a été rendue possible par l'ajout de tensio-actif ou de polyélectrolyte [3,55]. La fonctionnalisation des feuillets avec des fonctions isocyanate a permis, après réduction, d'obtenir des suspensions colloïdales stables en milieu organique [3]. De façon générale les graphènes obtenus par cette approche sont regroupés sous l'appellation **CrGO** (*Chemically reduced Graphene Oxide*).

Bien que la réduction chimique du GO permette la restauration de la conductivité électrique, le caractère dangereux et polluant de la majorité des produits chimiques et solvants utilisés ainsi que les problèmes de stabilité thermique des feuillets produits limitent son développement à plus grande échelle.

4.4.2. Réduction thermique

Une autre approche similaire à celle permettant d'obtenir du graphite expansé (EG) consiste à faire subir un traitement thermique au GO. Un chauffage très rapide (~30s) sous argon (pente de 2000°C/min) jusqu'à 1050°C a été proposé par Aksay et Prud'Homme [77-79]. Le choc thermique provoque la décomposition des groupements hydroxyle et époxyde présents à la surface des feuillets, libérant une quantité importante de gaz (CO, CO₂) et d'eau. L'augmentation de la pression interne provoque la rupture des forces de Van der Waals, responsables de la cohésion entre les feuillets de GO.

Ce type de traitement permet ainsi de réduire significativement le GO mais aussi de l'exfolier, donnant lieu à une poudre noire de très faible densité apparente. Cette exfoliation entraîne une augmentation de volume de 100 à 300 fois (Figure 125a) et une surface spécifique importante comprise entre 700 et 1500 m².g⁻¹ (mesurée par méthode B.E.T. [80]) ainsi qu'une conductivité électrique supérieure (2,3.10³ S.m⁻¹) comparée à une réduction à l'hydrazine [78]. Néanmoins, des défauts structuraux (feuillets ondulés) affectant la conductivité électrique subsistent (Figure 125b). Récemment cette étape de réduction thermique a été réalisée par traitement aux micro-ondes par Zhu et al. [81]. Cependant la conductivité finale du matériau obtenue (~ 2.7 x 10²) est inférieure à celle obtenue après traitement thermique.

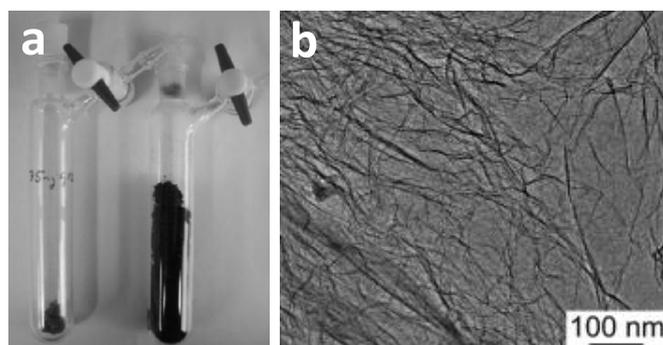


Figure 125 : a) GO (75mg dans 100mL) avant (gauche) et après réduction thermique [82] et b) Observation MET d'un feuillet thermiquement réduit (FGS) présentant un aspect courbé/replié [78].

Le principal avantage de cette méthode de réduction thermique est qu'elle permet de produire des feuillets de graphènes conducteurs sans passer par l'étape de dispersion de GO dans un solvant organique (approche sans solvant). Ces graphènes réduits thermiquement, que l'on trouve sous l'appellation **FGS** (*Functionalized Graphene Sheets*) ou **TRGO** (*Thermally reduced Graphene Oxide*) ont également été utilisés dans l'élaboration de polymères nanocomposites [82,83].

Les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes top-down présentées précédemment ainsi que la nature, la taille moyenne et l'épaisseur des feuillets produits par chaque méthode ont été résumés par Kim et al. [14] dans le Tableau 18.

| method | typical dimension | | advantage | disadvantage |
|---|-------------------------------|--|--|---|
| | thickness | lateral | | |
| directly from graphite | | | | |
| micromechanical exfoliation | few layers | μm to cm | large size and unmodified graphene sheets | very small scale production |
| direct sonication of graphite | single and multiple layers | μm or sub- μm | unmodified graphene; inexpensive | low yield; separation |
| electrochemical exfoliation/functionalization of graphite | single and few layers | 500–700 nm | single step functionalization and exfoliation; high electrical conductivity of the functionalized graphene | cost of ionic liquids |
| superacid dissolution of graphite | mostly single layer | 300–900 nm | unmodified graphene; scalable | use of hazardous chlorosulfonic acid; cost of acid removal |
| from graphite derivatives (graphite oxide (GO) or graphite fluoride) | | | | |
| Li alkylation of graphite fluoride | single layer | μm | large size; functionalized sheets; no oxygen functionality | cost of the starting material; restacking after annealing |
| chemical reduction of colloidal GO in water | single and multiple layer CRG | μm or sub- μm size | large sheet size; some routes use only water | some of these methods use hazardous chemicals; only dispersed in hydrophilic polymers |
| chemical reduction of organically treated GO | mostly single layer CRG | few 100 nm to a μm | colloidal stability in organic solvents; better exfoliation | low thermal stability; in situ chemical reduction degrades some polymers |
| thermal exfoliation/reduction of GO | single and few layer TRG | ~ 500 nm | 1-step exfoliation/reduction; short heating time; dry basis | high heating temperature; smaller sheet size compared to chemically reduced sheets |

Tableau 18 : Différentes approches top-down pour la production de graphène [14].

4.5. Problématiques liées à l'utilisation de GO et de ses dérivés

Jusqu'à présent, les graphènes issus de GO réduits semblent être la voie la plus prometteuse afin d'obtenir des suspensions stables de feuillets individualisés ayant de bonnes propriétés conductrices.

Cependant, cette approche présente deux principaux désavantages :

- la fonctionnalisation des feuillets, bien que facilitée par la présence de groupements hydroxyle et epoxy en surface, génère des défauts structuraux (perte du caractère sp^2 des atomes de carbone) diminuant les propriétés conductrices des feuillets. Cette étape est néanmoins nécessaire avant une réduction chimique afin d'éviter une réaggrégation irréversible des feuillets, ce qui diminue fortement leur dispersion.
- Les traitements thermiques ou par ultrasons subis par la charge peuvent également provoquer des défauts de surface (feuillelet ondulés) ainsi qu'une diminution de leur taille initiale, diminuant ainsi leur surface spécifique.

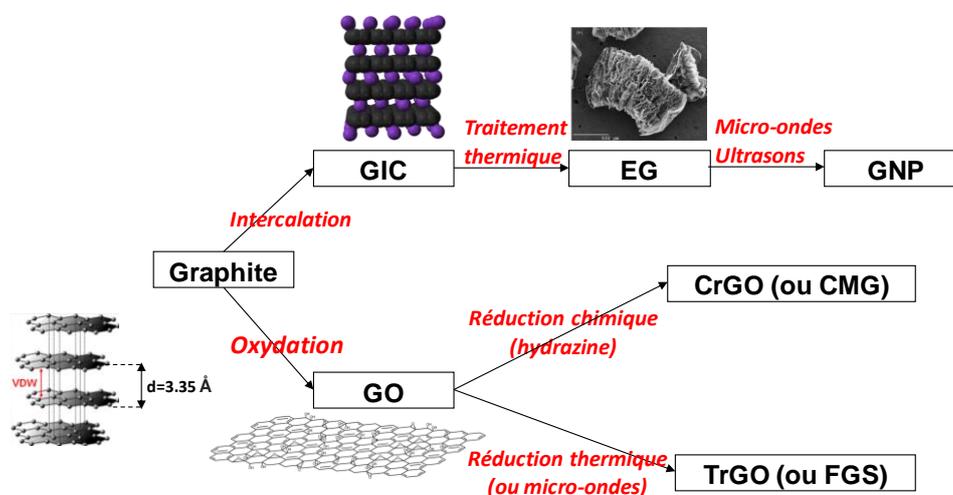


Figure 126 : Résumé schématique des principales voies d'obtention de graphène et différentes appellations trouvées dans la littérature selon la voie de synthèse.

5. Dispersion de nanocharges lamellaires au sein d'une matrice polymère

5.1. Microstructure des matériaux formés

Les propriétés finales d'un matériau nanocomposite chargé à base de graphène vont être intimement liées à l'état de dispersion et d'exfoliation (passage d'une structure organisée multi-feuillets à des feuillets individualisés) de ces charges. Les problématiques liées à la dispersion/exfoliation de ces charges lamellaires vont donc être très similaires à celles rencontrées lors de la dispersion d'autres charges lamellaires : les silicates. Alexandre et Dubois [84] ont ainsi distingué trois différents états de dispersion représentés en Figure 127 :

- la morphologie **micro-composite** : aucune interaction entre le polymère et la charge.

- la morphologie **nanocomposite intercalé** : les chaînes de polymère commencent à migrer par reptation à travers l'espace interfoliaire de la charge provoquant une augmentation de la distance interfoliaire.
- la morphologie **nanocomposite exfolié** : les nanofeuillets sont complètement et uniformément repartis dans la matrice si bien que le matériau ne présente plus de structure ordonnée.

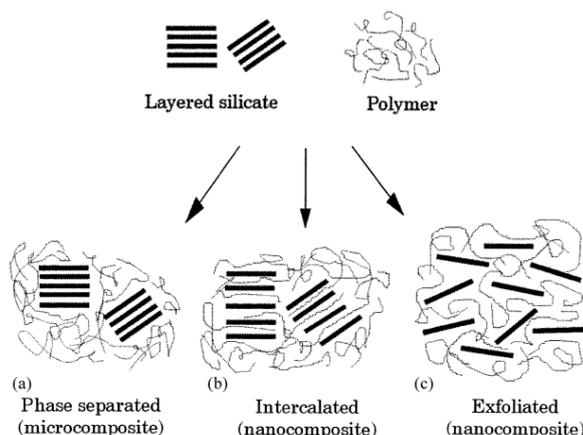


Figure 127 : Schéma représentant les différents types de composites pouvant être obtenus suite à la dispersion de charges lamellaires (silicates, graphite...) dans une matrice polymère : a) micro-composite, b) nanocomposite intercalé, c) nanocomposite exfolié [84].

5.2. Voies de dispersion de nanocharges lamellaires dans une matrice polymère

Un des paramètre-clé pour la dispersion/exfoliation de charges lamellaires concerne la voie de préparation des nanocomposites. On peut distinguer quatre voies principales afin d'obtenir des matériaux nanocomposites : la *voie solvant*, la *polymérisation in-situ* ainsi que la *voie fondu*.

5.2.1. La voie solvant

Cette approche consiste à dissoudre préalablement le polymère et la charge sous forme de suspension colloïdale stable dans un solvant compatible. Une étape de mélange (agitation mécanique, ultrasons) est alors effectuée afin de disperser/exfolier au mieux la charge lamellaire. La suspension résultante est généralement précipitée dans un non-solvant, provoquant une encapsulation des charges par les chaînes de polymère. Le matériau précipité est alors séché et mis en forme. De façon alternative, la suspension peut être directement introduite dans un moule suivi d'une évaporation du solvant. Néanmoins cette dernière technique peut mener à une réaggrégation des feuillets suite à l'évaporation du solvant, ce qui peut avoir des conséquences dramatiques sur les propriétés finales du matériau composite formé [85].

Cette approche est principalement utilisée pour les polymères solubles dans l'eau mais peut également être envisagée dans des solvants organiques. Nous avons vu précédemment que des

suspensions de GO modifiés chimiquement peuvent être stables à la fois dans l'eau et dans des solvants organiques après une étape de sonication [55,59].

Ainsi des nanocomposites ont été préparés avec du GO et des polymères hydrophiles tels que le PEO [86] et le PVA [87-90]. En fonctionnalisant chimiquement le GO avec des fonctions isocyanate ou amine, des nanocomposites ont ainsi pu être obtenus dans des solvants organiques en présence de PS [3,76], PU [91,92], PC [93] ou de PMMA [83,88]. Ces études ont essentiellement visé à disperser efficacement des feuillets de GO fonctionnalisés ou non. Cependant, le GO n'étant pas conducteur, les nanocomposites produits sont donc complètement isolants, perdant ainsi l'atout principal de ce type de charge.

5.2.2. La polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ implique la dispersion de la charge dans un monomère (ou une solution de monomère) suivie par une étape de polymérisation en présence de la charge. Ainsi des polymérisations de PVA [94], PMMA [95], époxy [96] en présence de GO ainsi que de PU [91,97] et mousses silicones [98] en présence de TrGO ont été réalisées avec succès. Cependant, les monomères polymérisés jusqu'à présent l'ont été exclusivement en présence de solvant. De plus la forte viscosité des solutions de monomères en présence de charges rend la polymérisation difficile.

Pour contrer ce problème deux types d'approches (*grafting-from* et *grafting-to*) visant à amorcer la polymérisation directement à la surface des feuillets ont été reportées dans la littérature [63,76,99]. Un état de l'art complet de ces deux approches visant à relier de manière covalente des chaînes de polymères à des feuillets de graphène a récemment été proposé par Salvagione et al. [100].

La polymérisation in-situ représente ainsi une alternative séduisante afin de contrôler la nano-structuration de matériaux. Cependant, la complexité et le nombre d'étapes nécessaires, les faibles rendements, ainsi que l'utilisation massive de solvants organiques rendent ce procédé coûteux et difficilement transposable à l'échelle industrielle.

5.2.3. La voie « fondu »

Cette dernière voie représente en ce sens la voie la plus économique et la plus facilement adaptable à la production de masse de matériaux nanocomposites à base de graphène [101]. Dans cette approche le polymère (généralement hydrophobe) à l'état fondu et la charge (sous forme de poudre) sont soumis à des contraintes importantes liées au mélangeage (cisaillement, élongation). Cependant, à ce jour, les travaux effectués dans ce domaine ont montré que cette technique ne permettait pas d'obtenir le même niveau de dispersion/exfoliation que les méthodes citées précédemment (voie solvant et polymérisation *in-situ*) [91]. Le principal verrou à cette technique provient de l'impossibilité d'*exfolier directement* des feuillets de GO/graphène individualisés (ou comportant quelques feuillets) via le mélange à l'état fondu, à l'instar des charges lamellaires de type

silicate (montmorillonite, sépiolite...) Toutefois, Sinha Ray et al. [102] ont reporté une méthode d'exfoliation directe de silicates par *voie fondu* nécessitant un traitement préalable de la charge avec un tensio-actif afin d'améliorer la miscibilité polymère-charge.

La nécessité de travailler sans solvant provoque une réaggrégation irréversible des feuillets de GO chimiquement réduits (CrGO), empêchant leur bonne dispersion dans une matrice polymère hydrophobe. De plus la faible stabilité thermique des CrGO limite considérablement leur emploi par voie fondu. L'élaboration par voie fondu requiert donc des charges préalablement exfoliées ou comportant peu de feuillets empilés et sous forme de poudre. A ce jour, la majorité des études concernant l'élaboration de (nano)-composites par voie fondu utilisent des GNP [37,39-41,103-109] ainsi que des GO réduits thermiquement (TrGO) [2,82,91,110-112]. Ces derniers ont été incorporé avec succès dans des matrices élastomères : TPU [91] et caoutchouc naturel [112] ainsi que dans des matrices thermoplastiques : PEN [111] et PC [110]. Un autre challenge concernant les TrGO vient de la très faible densité apparente de ces charges exfoliées, rendant leur incorporation difficile dans des outils de mise en œuvre traditionnels (mélangeur interne, extrudeuse).

Kalaitzidou et al. [37] ont proposé une nouvelle méthode de mise en œuvre de mélanges PP/GNP à l'état fondu : un revêtement du PP sous forme de poudre avec les particules de GNP en présence d'alcool isopropylique est réalisé. Le GNP est préalablement dispersé par ultrasonication dans l'alcool isopropylique, puis la poudre de PP est introduite et le solvant évaporé. Les auteurs ont observé un revêtement uniforme des GNP sur les particules de PP ainsi que des propriétés mécaniques et électriques améliorées des composites obtenus par cette méthode. Wakabayashi et al. [113,114] ont également tenté d'exfolier directement du graphite naturel par une méthode de pulvérisation à l'état solide (*Solid-State Shear Pulverization*). Cette méthode intéressante car permettant de disperser à l'état fondu en une seule étape, ne permet cependant pas d'arriver à une exfoliation complète des feuillets. Les analyses effectuées en DRX et en MET mettent ainsi en évidence la présence de d'amas comprenant plusieurs feuillets empilés dans le composite formé.

6. Evaluation de l'état de dispersion des nanocomposites polymère/graphène

6.1. Caractérisation morphologique (MET)

L'évaluation à la fois qualitative et quantitative de l'état de dispersion d'une charge lamellaire revêt un intérêt considérable dans la mesure où l'amélioration des propriétés du (nano)-composite formé dépend fortement de la microstructure de ce dernier. La caractérisation morphologique des matériaux à base de graphène permet d'observer directement l'état de dispersion/exfoliation de la charge lamellaire. Cette technique a été largement utilisée afin d'observer l'état de dispersion de charge lamellaires de type nano-argiles [101,102,115].

Les charges graphitiques dispersées dans un matériau polymère sont également observables. Les structures multi-feuillets de type GNP sont généralement suffisamment épaisses pour pouvoir être observées sans ajout d'agent contrastant, alors que, compte-tenu de leur très faible épaisseur (~ 0.34 nm), les feuillets individuels de graphène demeurent plus difficilement identifiables sur des micrographies MET [91,110,111]. Kim et al. [111] ont comparé l'état de dispersion de graphite et de TrGO (nommé FGS dans la publication) dans une matrice poly(éthylène-naphtalate) (PEN) à la fois qualitativement et quantitativement. La Figure 128 montre une nette différence entre l'état de dispersion des deux charges graphitiques avec une dispersion nettement améliorée pour le TrGO. La nature courbée des feuillets est mise en évidence Figure 128c. Les auteurs ont également pu évaluer quantitativement la dispersion en utilisant le facteur de forme $A_f = D/e$ (où D est le diamètre moyen d'un feuillet et e son épaisseur) comme critère d'évaluation. La distribution de ces facteurs de forme (Figure 128d) montre clairement un état de dispersion amélioré pour les TrGO caractérisé ici par un facteur de forme plus élevé ($A_f = 88$ pour le TrGO contre 13 pour le graphite).

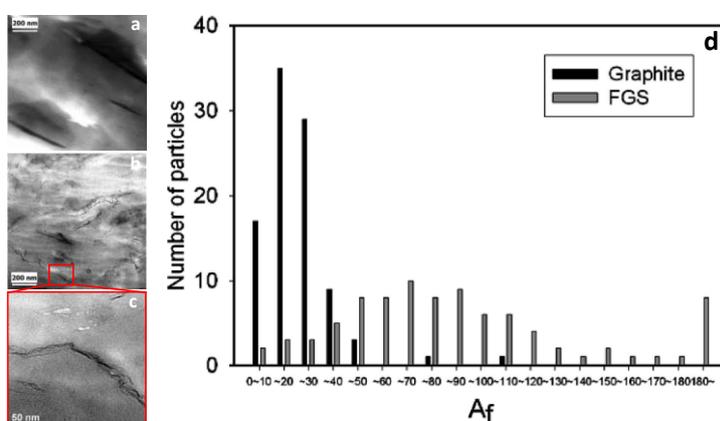


Figure 128 : Comparaison de l'état de dispersion observé par MET : a) de graphite et b-c) de TrGO incorporés à 3wt% dans une matrice PEN. D'après [111].

6.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Additionnellement aux études quantitatives réalisées à partir de micrographies MET évoquées ci-dessus, l'utilisation de la diffraction des rayons X afin de caractériser la microstructure du composite constitue une méthode d'analyse rapide et précise sur un large volume de matériau.

Les charges graphitiques ont une structure lamellaire ordonnée avec une distance inter-feuillet de 3.35 Å. Selon l'état de dispersion de la charge et donc de la morphologie finale du (nano)-composite formé (cf. Figure 11), la diffraction des rayons X permet d'apporter des informations sur la structure initiale de la charge ainsi que sur son état de dispersion une fois incorporée dans une matrice polymère :

- une structure graphitique ayant une distance inter-feuillet de 3.35 Å va montrer un pic caractéristique autour de 26° alors que celui du GO se situe autour de 12° , indiquant une

distance inter-feuillet plus importante autour de 7.37 Å (Figure 129a) [110,111]. Ce pic caractéristique sert d'indicateur de l'état d'intercalation/exfoliation d'une structure lamellaire. Ainsi dans une morphologie de type micro-composite où la charge conserve sa structuration initiale, ce pic caractéristique va subsister.

- Dans le cas d'une morphologie intercalée, les feuillets maintiennent toujours une structure ordonnée mais vont posséder une distance inter-feuillet plus grande (de l'ordre de quelques nanomètres). Cela se traduit par un décalage du pic caractéristique de la structure graphitique (ou du GO) vers les petits angles [116].
- Dans le cas d'une structure parfaitement exfoliée, le diffractogramme obtenu s'apparente à celui du polymère pur (Figure 129b). Cet état est généralement désiré dans la mesure où il indique des facteurs de forme plus importants comparés à ceux obtenus pour des structures empilées ou intercalées, favorables aux propriétés finales du (nano)-composite formé [117]. On notera également que le TrGO, directement exfolié suite à la réduction thermique, ne possède pas de pic caractéristique (Figure 129a).

La diffraction des RX constitue ainsi un moyen direct d'évaluation de la microstructure de la charge utilisée ainsi que du (nano)-composite formé. Cependant, des structures multi-feuillets intercalées (mises en évidence par MET) peuvent également être présentes malgré l'absence d'un pic de diffraction caractéristique [15].

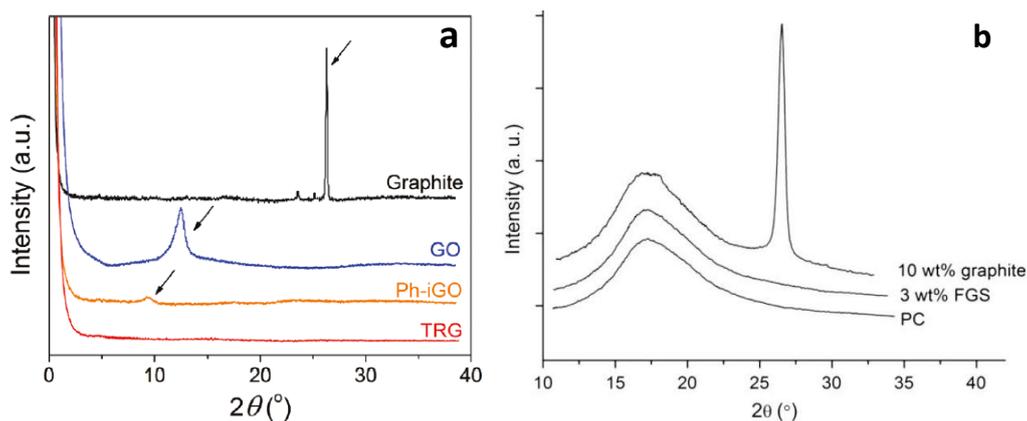


Figure 129 : a) Diffractogramme des charges graphitiques lamellaires seules: graphite (noir), GO (bleu) et TrGO (rouge) [91] et b) Diffractogramme des nanocomposites PC/graphite et PC/TrGO [110].

Ceci met en évidence les limites des techniques « locales » d'évaluation de la dispersion telles que le MET et la DRX. En effet, des problèmes d'homogénéité d'échantillon et d'observation à fort grossissement pour le TEM peuvent conduire à des interprétations erronées quant à l'état de dispersion final de la charge.

6.3. Rhéologie

6.3.1. Notion de percolation rhéologique

La rhéologie permet d'examiner plus en détail la microstructure du nanocomposite formé, d'évaluer l'état de dispersion/exfoliation d'une charge lamellaire ainsi que des propriétés liées à sa mise en œuvre [118-120]. Solomon et al. [118] ainsi que Vermant et al. [121] ont ainsi étudié les propriétés viscoélastiques à basse fréquence dans le domaine linéaire. L'apparition d'un plateau à basse fréquence au niveau du module élastique G' (Figure 130) est caractéristique d'une percolation rhéologique due à la formation d'un réseau tridimensionnel de la charge (comportement de type solide élastique).

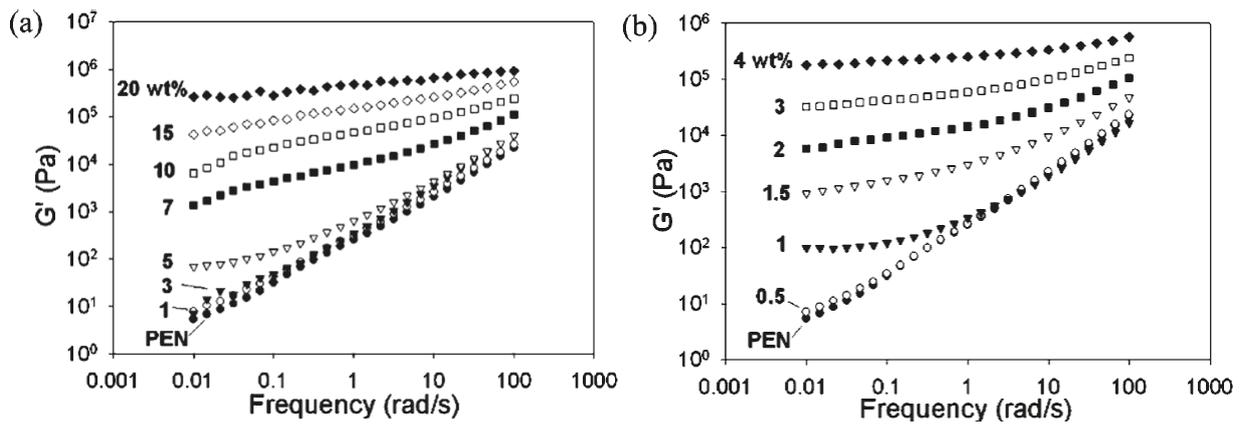


Figure 130 : Balayages en fréquence de PEN à différentes concentrations en : a) graphite, b) TrGO à 290°C [111].

La percolation rhéologique est également fortement dépendante du facteur de forme de la charge dispersée. Ainsi les charges lamellaires étant fortement anisotropes, elles vont logiquement atteindre des seuils de percolation pour de plus faibles fractions volumiques, comparativement aux sphères [125]. En considérant des particules ayant la forme de disques, de taille monodisperse et orientés aléatoirement, Ren et al. [126] ont montré qu'une relation pouvait être établie entre le seuil de percolation rhéologique d'une charge dispersée et son facteur de forme A_f :

$$A_f = \frac{3\phi_{\text{sphère}}}{2\phi_{\text{perc}}} \quad (1)$$

où : $\phi_{\text{sphère}} = 0.29$, correspond au seuil de percolation pour des sphères interpénétrées et empilées de manière aléatoire [127].

Kim et al. [111] ont ainsi pu comparer les valeurs de facteurs de forme A_f (Tableau 19) obtenues pour du graphite et du TrGO par trois différentes méthodes : l'analyse d'image de micrographies MET (cf. Figure 128), la rhéologie (à partir des valeurs de G' obtenues à basse fréquence) et la mesure de la conductivité électrique (seuil de percolation électrique).

| Charge | MET | Rhéologie (G') | Conductivité électrique |
|----------|-----|----------------|-------------------------|
| Graphite | 21 | 18 | 13 |
| TrGO | 88 | 160 | 100 |

Tableau 19 : Comparaison des facteurs de forme A_f déterminés par trois techniques différentes : MET, rhéologie (à partir des données de G' à basse fréquence) et conductivité électrique. D'après [111].

Les auteurs ont ainsi obtenu une bonne corrélation entre les trois méthodes de détection pour le graphite. Ils ont obtenu un facteur de forme bien plus élevé (et donc un seuil de percolation rhéologique plus bas) pour le TrGO par analyse rhéologique par rapport aux mesures obtenues en de conductivité électrique. Ceci est dû au fait que la notion de percolation rhéologique peut être interprété différemment de la percolation électrique (cf. Figure 131) : à partir d'une certaine concentration en charge, les chaînes de polymère peuvent agir comme des ponts physiques entre les feuillets dispersés, créant ainsi une structure percolante pour des concentrations en charge inférieures à celles nécessaires afin d'obtenir une percolation électrique (contact entre les feuillets nécessaires afin d'établir un réseau de conduction) [128].

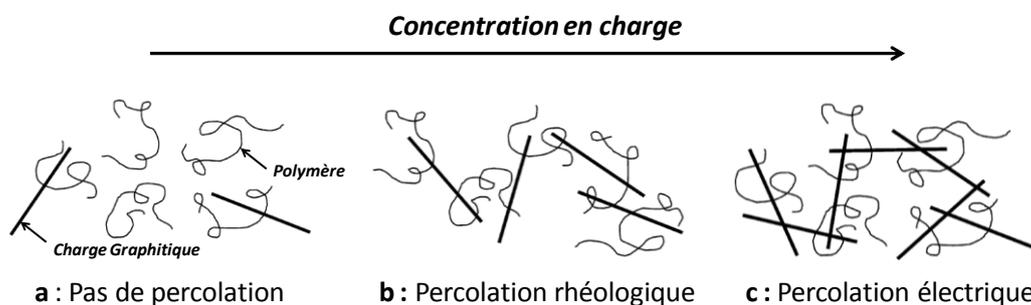


Figure 131 : Schéma représentant l'organisation d'un nanocomposite polymère/graphène en fonction de la concentration en charge et dans lequel les feuillets dispersés ont une orientation aléatoire. Adapté de Du et al. [128].

6.3.2. Evaluation de la microstructure par analyse rhéologique

Avec l'augmentation de leur fraction volumique, les charges dispersées/exfoliées initialement sous forme de *tactoïdes* (particule primaire contenant un certain nombre de feuillet) ou de feuillets simples isolés commencent progressivement à se toucher (interactions inter-particules) puis à s'agréger en une structure tridimensionnelle plus au moins complexe formant un réseau de percolation. Cette structure peut ainsi être décrite comme un assemblage de tactoïdes dans une structure présentant une dimension fractale (Figure 132).

Un système polymère/charge présentant un réseau de charges peut de ce fait être assimilé à un gel colloïdal [129]. Les lois d'échelle permettant de relier les propriétés viscoélastiques de ces gels colloïdaux avec la concentration en particule ont été proposées par Shih et al. [130] et peuvent être appliqué à notre système :

$$G' \propto \varphi^m \propto \varphi^{(3+x)/(3-d_f)} \quad (2)$$

où : x est un exposant permettant de relier la fraction volumique avec les dimensions de l'agrégat
 d_f est la dimension fractale du réseau d'agrégat.

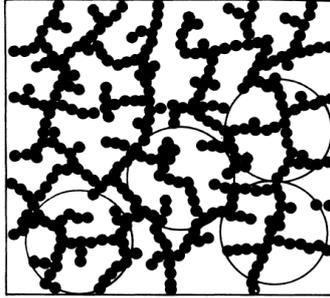


Figure 132 : Représentation schématique du réseau formé par le xGNP

Ce modèle permet de capturer conceptuellement la structure multi-échelle du réseau de tactoïdes formé (comprenant un nombre plus ou moins élevé de feuillet) qui, au-delà du seuil de percolation s'agrègent. Shih et al. [130] considèrent ainsi la structure du réseau formé comme un ensemble d'agrégats reliés élastiquement entre eux. Les propriétés élastiques sont donc dominées par l'élasticité du squelette formé par ces agrégats [121].

Similairement, la perte de linéarité traditionnellement observée avec l'augmentation de la concentration en charge et mieux connue sous le nom d'effet Payne [131] peut également être modélisée par une loi d'échelle. Cette diminution de la linéarité est associée à un régime dans lequel les interactions entre les agrégats sont supérieures aux agrégats eux-mêmes. Shih et al. [130] ont ainsi proposé une relation valable dans ce régime pour la limite de linéarité γ_c :

$$\gamma_c \propto \varphi^{-\nu} \propto \varphi^{-(1+x)/(3-d_f)} \quad (3)$$

Le Tableau 20 montre les différents paramètres obtenus dans la littérature pour différentes charges lamellaires. Les valeurs concernant les charges lamellaires de type montmorillonite (Cloisite® 20A) sont très proches ($m \sim 4-6$, $\nu \sim 1$) malgré les différentes matrices et compatibilisants utilisés dans ces études [121,132]. Les valeurs reportées pour le TrGO mettent en évidence un exposant m du module élastique G' élevé ($m = 5.16$) indiquant un réseau de TrGO beaucoup plus efficace pour emmagasiner l'énergie élastique que celui formé par le graphite ($m = 3.65$). Cet exposant est également supérieur à celui obtenu pour un système PP/NTC ($m \sim 2.8$ [133]). Cette large différence peut être interprétée par le caractère bidimensionnel des charges de type montmorillonite ou graphite. Ainsi les charges 2D apparaissent plus efficaces pour renforcer le module élastique que les charges 1D.

La qualité de la dispersion peut être évaluée à l'aide des paramètres d_f et x , d_f correspondant à la dimension fractale du réseau d'agrégat formé et x pouvant être assimilé à un degré de dispersion/exfoliation. Ainsi, la plus faible valeur de d_f observée pour le TrGO suggère une structure

fractale plus ouverte et la valeur de x relativement élevé indique une contribution plus importante des tactoïdes de TrGO à la l'élasticité du réseau probablement due à une meilleure exfoliation de ces derniers.

| Charge | ϕ_{perc} (vol%) | m | ν | d_f | x | Référence |
|----------------------------|----------------------|-------------|------------|-------------|-------------|-----------|
| Cloisite® 20A ^a | 1.0-1.6 | 3.34 - 3.48 | 0.85 - 1.1 | 2.17 - 2.32 | 0.5 – 0.6 | [132] |
| Cloisite® 20A ^b | 1.1-1.6 | 4.8 - 6 | 1.8 - 1.9 | 2.2 - 2.4 | 0.62 - 0.84 | [121] |
| Graphite ^c | 2.8 | 3.65 | 1.24 | 2.17 | ~ 0 | [111] |
| TrGO ^c | 0.27 | 5.16 | 3.07 | 2.04 | 1.95 | [111] |

^aMatrice LLDPE+compatibilisant

^bMatrice PP

^cMatrice PEN

Tableau 20 : Paramètres viscoélastiques reportés dans la littérature pour des charges lamellaires.

Plus généralement, Cassagnau [120] distingue le comportement viscoélastique linéaire de systèmes à base de charges lamellaires (montmorillonite) et sphériques (silice). Indépendamment de la nature de la charge (facteur de forme et structure chimique), le module élastique G' à basse fréquence obéit à la loi de puissance suivante : $G' \sim \phi^4$. Concernant la limite de linéarité γ_c , deux comportements en loi de puissance peuvent être distingués : $\gamma_c \sim \phi^{-1}$ et $\gamma_c \sim \phi^{-2}$ pour les nanocomposites à base de charges sphériques et lamellaires respectivement. Ces résultats montrent que la dimension fractale du réseau formé $d_f \sim 2$ est universelle pour les systèmes agrégés tandis que x , que l'on peut relier au nombre de particules primaires par agrégat, est fortement dépendant de la forme de la charge (sphère ou tactoïde).

Cependant, la mesure rhéologique de nanocomposites peut présenter certaines limitations, notamment dans le cas de charges fortement anisotropes comme c'est le cas pour la majorité des charges lamellaires. En effet la signature rhéologique d'un matériau va être sensible à l'orientation de ses particules anisotropes [134]. Typiquement, la plupart des analyses rhéologiques présentées ci-dessus supposent des charges orientées aléatoirement, ce qui est parfois loin d'être le cas. En effet, la mise en œuvre des matériaux polymères sous forme d'éprouvettes (en particulier l'injection) peut induire un alignement pouvant provoquer la rupture du réseau de percolation formé et ainsi augmenter les seuils de percolation rhéologiques et électriques [110,135].

7. Propriétés des nanocomposites formés

Compte tenu des propriétés intrinsèques exceptionnelles du graphène, l'emploi de nanocharges lamellaires à base de graphène (graphite, GNP, CrGO et TrGO) afin d'améliorer les propriétés électriques, mécaniques, barrières et thermiques des polymères a reçu une attention considérable dans la littérature [14,15]. Etant donné la diversité des charges utilisées et leurs différentes voies d'obtention, nous allons essentiellement nous intéresser aux propriétés électriques et mécaniques de nanocomposites à base de GNP et TrGO obtenus par voie fondu.

7.1. Propriétés électriques

7.1.1. Percolation électrique

Une des applications les plus prometteuses de ces nanocharges lamellaires à base de graphène concerne bien évidemment l'élaboration de matériaux polymères conducteurs. En effet, compte tenu de leur forte anisotropie et leur facteur de forme important, les feuillets 2D de graphène peuvent ainsi créer à partir d'une certaine fraction volumique un réseau physique de charges interconnectées, créant ainsi un « chemin » de conduction électronique à travers tout le matériau. Afin de pouvoir rendre un matériau polymère (initialement isolant) électriquement conducteur, la concentration en charge doit excéder le seuil de percolation électrique à partir duquel un réseau conducteur de charge est formé [136]. Une fois la percolation électrique atteinte, l'évolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique de charge (Figure 133) peut être modélisée par l'expression en loi de puissance suivante :

$$\sigma_c = \sigma_f (\phi - \phi_c)^t \quad (4)$$

où : σ_f et σ_c sont respectivement les conductivités de la charge et du composite ($S \cdot m^{-1}$)

ϕ est la fraction volumique de la charge

ϕ_c est le seuil de percolation électrique

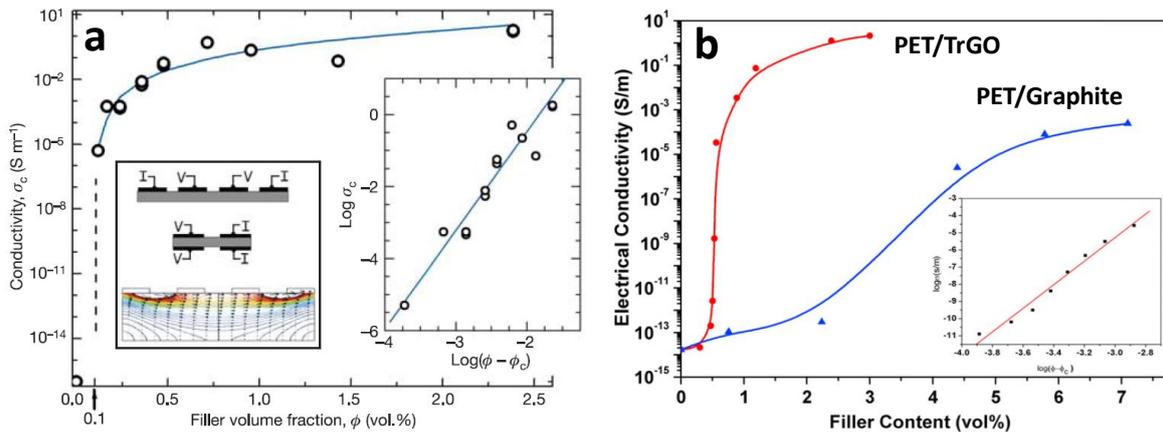


Figure 133 : Conductivité de nanocomposites en fonction de la concentration en charge : a) PS/CrGO (voie solvant, $\phi_c = 0.1$ vol%) obtenu par mesure 4 pointes (insert gauche) et illustration du comportement en loi de puissance de la conductivité au-delà du seuil de percolation électrique (insert droit) [3], b) PET/graphite et PET/TrGO (voie fondu, $\phi_c = 0.47$ vol%).

7.1.2. Paramètres pouvant influencer les propriétés électriques finales du matériau

Ces propriétés de conduction électrique peuvent être obtenues avec d'autres charges carbonées conductrices telles que le noir de carbone, les nanofibres de carbone et le graphite expansé. Cependant, Steurer et al. [82] ont montré que la transition isolant-conducteur de différents polymères (PC, PP, PA6, SAN) chargés avec du TrGO par voie fondu montraient des seuils de

percolation électriques inférieurs (~ 4 wt%) à ceux obtenus pour le noir de carbone (CB) et comparables à ceux obtenus avec des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT).

L'état de dispersion et plus particulièrement en ce qui concerne le TrGO, les conditions de réduction thermique et d'affinité avec la matrice vont avoir un impact considérable sur les propriétés électriques finales des matériaux. Pour une même matrice (PC) et des conditions de mise en œuvre similaires (extrusion), Steurer et al. [82] ont obtenu un seuil de percolation deux fois supérieur à celui reporté par Kim et Macosko [110] : ~ 4 wt% et 2 wt% respectivement. Cette différence peut être due au fait que Steurer et al. ont effectué la réduction thermique de leur TrGO à une température inférieure ($\sim 600^\circ\text{C}$) à la température habituellement reportée ($\sim 1050^\circ\text{C}$) [78,79]. Concernant les TrGO, l'état de dispersion/exfoliation et le facteur de forme des feuillets dispersés vont également avoir un impact sur le seuil de percolation électrique. Ainsi, Zhang et al. [2] ont récemment reporté un seuil de percolation électrique de 1 wt% pour un nanocomposite PET/TrGO réalisé par voie fondu (mélangeur interne) ainsi qu'une conductivité maximale de 2.11 S/m obtenu pour 7 wt% de TrGO. Ces bonnes propriétés électriques ont été attribuées au facteur de forme important du TrGO ($A_f \sim 146$), à la grande surface spécifique (~ 555 m²/g) et à la dispersion uniforme des feuillets au sein de la matrice.

Pour un même facteur de forme, la théorie prédit que les particules 1D en forme de tube sont censés percoler pour une fraction volumique moitié moins grande que des particules 2D ayant une forme de disque [137]. En réalité, des problèmes plus complexes (interactions inter-particules, flexibilité, agglomération) peuvent avoir un impact négatif sur le seuil de percolation électrique. En particulier, l'orientation joue un rôle important : le seuil de percolation électrique augmente significativement avec l'alignement des particules [138-140]. Ainsi Kim et Macosko [110,111] ont ainsi montré sur des mélanges PEN/TrGO et PC/TrGO qu'un temps de recuit suffisamment long des échantillons initialement obtenus par compression-moulage permettait de diviser le seuil de percolation par deux. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la désorientation des feuillets provoquée par le recuit permettant d'augmenter la connectivité.

Similairement, Kalaitzidou et al. [37] ont montré sur des l'injection de composites PP/GNP multipliait par 10 le seuil de percolation comparé à la compression. Kim et al. [103] ont étudié l'influence de la géométrie et du sens de rotation des vis d'une mini-extrudeuse (co-rotative et contra-rotative) sur la dispersion de GNP dans une matrice LLDPE. Les auteurs ont obtenus un seuil de percolation beaucoup plus élevé (~ 12 wt%) comparé à ceux obtenus par Kalaitzidou et al. (~ 0.8 wt%) sur une matrice PP [37] et peu d'influence des paramètres de vis sur les résistivités mesurées. Ceci peut s'expliquer par l'étape d'injection réalisée ultérieurement qui oriente considérablement les charges. De plus, lors de l'étude dans une matrice PP réalisée par Kalaitzidou, un coating de GNP sur la poudre de PP avait été réalisé avant la mise en œuvre [37]. Cette stratégie adoptée est supposée réduire considérablement les agrégats de GNP et ainsi améliorer la dispersion.

Ces études montrent l'impact considérable du procédé, depuis la préparation du mélange jusqu'à la mise en œuvre finale des échantillons sur les propriétés électriques des composites formés. Les principales propriétés électriques des (nano)-composites mentionnés précédemment ont été reportées par Potts et al. [15] et sont résumées dans le Tableau 21.

| Matrix polymer | Filler type | Lowest percolation threshold reported (wt%) | Ref. | Filler type | Maximum conductivity (S/cm) ^a | Ref. |
|------------------------------|-------------|---|-------|-------------|--|-------|
| Epoxy | Funct. EG | 1.0 | [74] | RG-O | ~0.05 (19 wt%) | [208] |
| Nylon-6 | GO | 0.5 | [168] | GO | 8.4×10^{-3} (1.8 wt%) | [168] |
| Poly(aniline) (doped) | GNP | 0.7 | [298] | GNP | 522 (10 wt%) | [298] |
| Polycarbonate | TEGO | 0.3 | [157] | TEGO | 0.5 (4.8 wt%) | [157] |
| Poly(ethylene) | RG-O | 0.2 | [198] | RG-O | 0.1 (1.3 wt%) | [198] |
| Poly(ethylene terephthalate) | TEGO | 1.0 | [113] | TEGO | 0.02 (6.5 wt%) | [113] |
| Poly(methyl methacrylate) | GNP | 0.7 | [84] | GNP | ~1 (10 wt%) | [84] |
| Poly(propylene) | GNP | 0.7 | [119] | GNP | 5×10^{-3} (10 wt%) | [119] |
| Poly(styrene) | Funct. G-O | 0.2 | [55] | RG-O | 0.15 (2 wt%) | [147] |
| Poly(vinyl alcohol) | RG-O | 0.5 | [165] | RG-O | 0.1 (7.5 wt%) | [165] |
| Poly(vinyl chloride) | GNP | 1.4 | [299] | GNP | 0.06 (14.8 wt%) | [299] |
| Poly(vinylidene fluoride) | TEGO | 2.0 | [177] | TEGO | 3×10^{-4} (4 wt%) | [177] |
| Polyurethane ^b | TEGO | 0.6 | [26] | TEGO | N/A (3.6 wt%) | [26] |

^a When loading was reported in volume percent, the density of bulk graphite (2.2 g/cm³) was used to convert to a weight percent loading.

^b Minimum resistance reported: ~200 Ω .

Tableau 21 : Propriétés électriques de nanocomposites polymère/graphène à base de CrGO et TrGO obtenus par différentes voies [14].

7.2. Propriétés mécaniques

7.2.1. Propriétés mécaniques intrinsèques

Avec un module dans le plan avoisinant les 1 TPa [7] pour un feuillet sans défaut, le graphène est tout simplement le matériau le plus résistant jamais mesuré. Malgré les défauts structuraux engendrés par les différents traitements chimiques (oxydation, réduction), les feuillets de GO réduits chimiquement (CrGO) présentent un module autour de 0.25 – 0.65 TPa [141] en fonction du degré d'oxydation des feuillets et du type de réduction utilisé. D'emblée, ces valeurs importantes de module couplées à des surfaces spécifiques importantes font du graphène et de ses dérivés une charge renforçante de choix pour les polymères dont le module d'Young se situe généralement autour de 1 - 2 GPa.

7.2.2. Comparaison avec d'autres charges

L'intérêt de ce type de renforcement mécanique vis-à-vis d'autres charges carbonés (noir de carbone, graphite expansé, nanotubes de carbone) a également fait l'objet de nombreuses études dans la littérature [82,83,112,142,143]. Ramanathan et al. [83] ont ainsi obtenu des propriétés mécaniques et thermiques de nanocomposites PMMA/TrGO réalisés par voie solvant nettement supérieures à celles obtenues avec des charges de type graphite expansé (EG) et nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT). Les auteurs ont attribué ce meilleur renforcement à la plus grande surface spécifique du TrGO, à la morphologie particulière des feuillets suite à l'étape de réduction thermique (feuillets repliés limitant la mobilité des chaînes de polymère) ainsi qu'aux groupements chimiques restant en surface (liaisons hydrogène) provoquant une bien meilleure affinité interfaciale

du TrGO avec le PMMA comparé aux SWCNT et à l'EG (Figure 134). Une étude similaire des mêmes auteurs [143] a également mis en évidence le renforcement supérieur de PMMA/GNP obtenu par voie solvant comparé à l'EG et au graphite naturel.

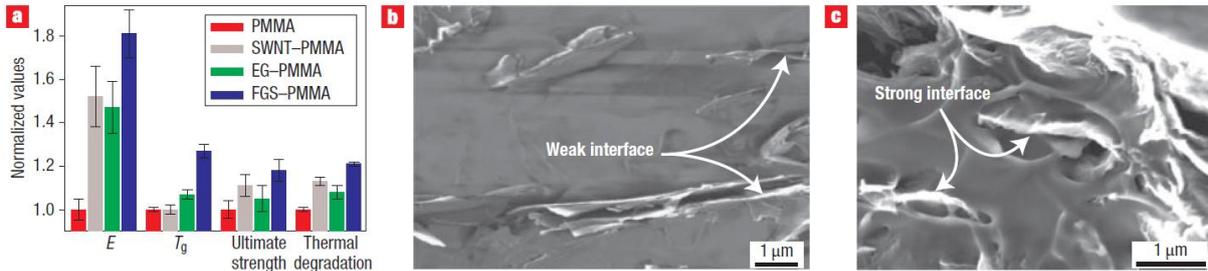


Figure 134 : a) Propriétés mécaniques et thermiques de nanocomposites réalisés par voie solvant à base de PMMA et 1wt% de charge carboné (ici le TrGO est appelé FGS) normalisées par rapport aux valeurs du PMMA pur ($E=2.1$ GPa, $T_g=105^\circ\text{C}$, $\sigma_{\max}=70$ MPa) et b-c) morphologie MEB de de PMMA/EG (b) et PMMA/TrGO (c) mettant en évidence la meilleure interaction interfaciale du TrGO avec la matrice PMMA.

Concernant les propriétés mécaniques de nanocomposites réalisés par voie fondu, Steurer et al. [82] ont constaté une amélioration nette des propriétés mécaniques de nanocomposites PC/TrGO par rapport à d'autres charges (CB et MWCNT). Comparativement, le renforcement d'une matrice apolaire (PP) est moins important (Figure 135). Cette tendance peut s'expliquer par une moins bonne affinité chimique entre le PP apolaire et le TrGO (fonctions hydroxyle et époxy résiduelles après traitement thermique).

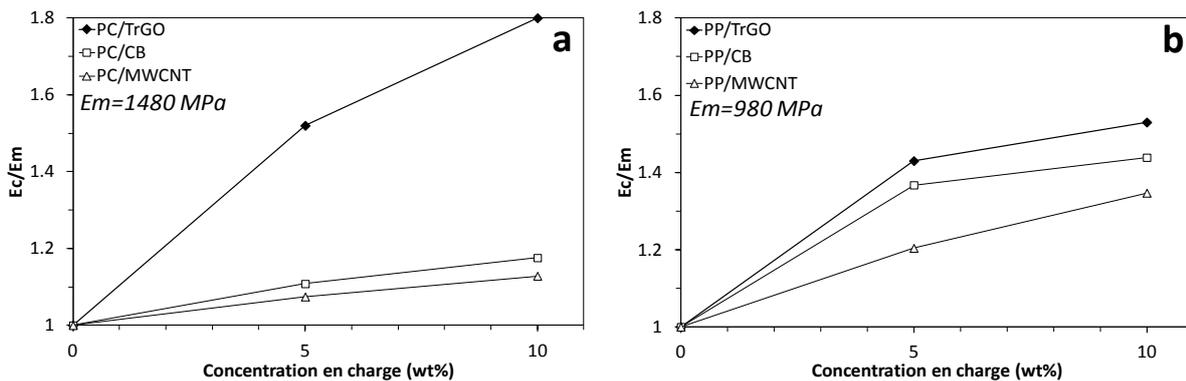


Figure 135 : Modules d'Young normalisés E_c/E_m en fonction de la concentration en charge de composites à base de a) PC, b) PP (E_c = Module d'Young du composite, E_m = Module d'Young de la matrice). Graphiques réalisés à partir des données expérimentales reportées par Steurer et al. [82].

De nombreuses études des propriétés mécaniques de matériaux composites à base de GNP [37,39-41,104,106,143,144] ont également été menées. De manière générale, la plupart de ces études ont montré un renforcement mécanique inférieur à celui pouvant être obtenu avec des TrGO à concentration équivalente. Ceci peut principalement être attribué à l'épaisseur plus importante (~ 10 nm) et donc au facteur de forme moins élevé de ces nanocharges lamellaires comprenant un certain nombre de feuillets empilés. Cependant Kalaitzidou et al. [40] ont étudié l'impact du facteur de forme sur les propriétés mécaniques de PP/GNP. Ils ont pour cela utilisé des particules ayant des

diamètres de 1 et 15 μm (GNP-1 et GNP-15 correspondant à un facteur de forme de 100 et 1500 respectivement) et ont observé de manière intéressante que les meilleures propriétés mécaniques (comparées également à celles obtenues pour du noir de carbone et des fibres de carbone) étaient obtenus pour le GNP-1. Les auteurs ont conclu que le facteur de forme moins élevé du GNP évitait les problèmes de repliement/enroulement et d'agrégation observés lors de la mise en œuvre de charges ayant des facteurs de forme élevés (GNP-15 et fibres de carbone).

7.2.3. Influence de la voie de dispersion

Kim et al. [91] ont ainsi étudié l'influence de trois procédés de dispersion (voie solvant, voie fondu, polymérisation in-situ) de TrGO et de GO modifiés chimiquement par des fonctions isocyanates (iGO) dans un thermoplastique polyuréthane (TPU). Les auteurs ont ainsi mis en évidence que la voie solvant était la plus adaptée afin de disperser efficacement les feuillets de TrGO par rapport à la voie fondu. Ils ont obtenu une amélioration significative du module d'Young (Figure 136), ce dernier pouvant être multiplié entre 3 et 8 fois pour un TPU renforcé à 3 wt% de TrGO par voie fondu (en rouge) et voie solvant (en bleu) respectivement. Comparativement, un renforcement beaucoup moins important ($\sim 40\%$) a été obtenu lors de la dispersion par voie fondu de 3wt% de TrGO dans une matrice PEN [111] et PC [110]. Les auteurs ont attribué ce phénomène d'une part à la réagrégation irréversible des feuillets lors de la mise en œuvre par voie fondu et, d'autre part, à la morphologie courbée-repliée et au caractère flexible des feuillets de TrGO qui peut réduire significativement le renforcement.

Ce dernier résultat est néanmoins cohérent avec les résultats obtenus par Steurer et al. [82] (cf. Figure 135a). Ceci montre un point de discordance important à ce sujet dans la mesure où d'autres études [83,142] ont, à l'opposé, observé un renforcement important avec du TrGO. Celui-ci a principalement été attribué à la très bonne affinité chimique entre la matrice et le TrGO ainsi qu'au confinement de chaînes de polymères provoqués par les repliements des feuillets de TrGO.

Il apparaît ainsi clair à travers ces études que le paramètre principal régissant les propriétés mécaniques finales du nanocomposite reste la voie de dispersion. Ainsi pour un même système polymère-charge, la voie fondu provoque une moins bonne dispersion des feuillets (viscosité importante, réagrégation irréversible des feuillets lors du mélange), réduisant ainsi le facteur de forme et donc le renforcement mécanique.

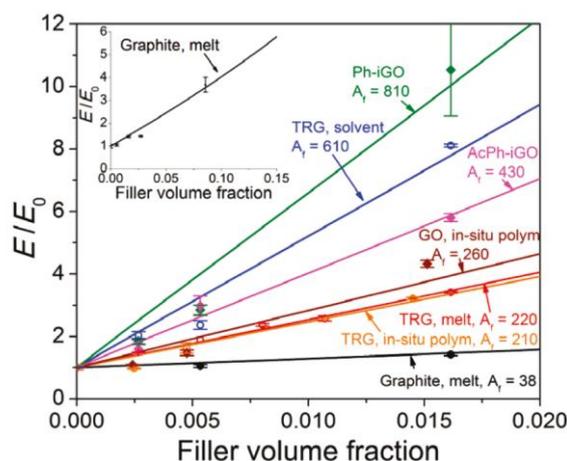


Figure 136 : Module d'Young normalisé de composites TPU avec différentes charges (Graphite, iGO et TrGO) dispersées selon trois procédés différents (voie solvant, voie fondu et polymérisation in-situ). Les traits pleins correspondent à une modélisation micro-mécanique de Mori-Tanaka [145]. D'après [91].

8. Bilan

A ce jour, l'approche la plus aboutie consiste à obtenir des feuillets individualisés de graphène par une approche chimique à partir de GO réduits (chimiquement et thermiquement). Les feuillets obtenus présentent une grande surface spécifique ainsi qu'un facteur de forme important. Les propriétés mécaniques finales du nanocomposite formé vont donc être intimement reliées à la dispersion de ces feuillets de graphène. En fonction de l'étude bibliographique effectuée et des contraintes liées au sujet, nous avons pu identifier les paramètres liés à la dispersion de la charge et justifier nos choix expérimentaux :

- *la voie de dispersion de la charge* : la voie solvant est clairement plus favorable à une dispersion homogène de feuillets individuels. Cependant, cette approche est coûteuse, anti-écologique et peu envisageable à l'échelle industrielle.

Nous disperserons donc notre charge dans une matrice PP par **voie fondu** (mélangeur interne et RMX®).

- *l'adhésion interfaciale* entre le polymère et la charge peuvent avoir un impact considérable sur les propriétés mécaniques finales. La compatibilité au niveau des polarités ainsi que les liaisons hydrogène peuvent ainsi augmenter significativement les propriétés mécaniques des composites formés [83,146,147].

Nous étudierons l'impact d'un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) afin de modifier la polarité de notre matrice PP.

- *l'orientation au cours de la mise en œuvre* : l'impact du procédé de mise en œuvre (injection, compression) va avoir une influence sur l'orientation des charges. Ainsi les contraintes générées par l'écoulement lors de la mise en œuvre de ces matériaux peuvent provoquer un alignement des charges dans la direction de l'écoulement. Cet alignement est en général

favorable au renforcement mécanique [148] mais augmente significativement le seuil de percolation électrique [110].

- *la structure intrinsèque de la charge* (épaisseur, défauts structuraux, surface spécifique, facteur de forme). Pour la suite nous allons considérer une charge commerciale de type GNP. Bien que cette charge ne puisse pas être considérée comme du graphène (elle possède une structure multi-feuillet et une surface spécifique ($\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$) plus faible comparée aux feuillets de GO réduits), elle possède des propriétés conductrices similaires au graphite et au graphite expansé pour un facteur de forme plus important (> 100).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériaux

1.1. Le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)

Le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-Ma) est un grade commercial (OREVAC® CA 100, Arkema) contenant 1 wt% d'anhydride maléique. Son MFI est de 100g/10min (230°C, 2.16 kg) et sa température de fusion est de 162°C. Ce polymère va servir de compatibilisant entre la matrice PP purement apolaire et la charge xGNP contenant une certaine fraction (~ 1 wt%) de fonctions carboxyle ou hydroxyle pouvant rester suite aux différents traitements chimiques et thermiques nécessaires à la fabrication du GNP.

La teneur en PP-g-MA est fixée à **15 wt%** par rapport au PP(2) et sa structure chimique ainsi que le comportement rhéologique du système PP/PP-g-MA sont indiqués en Figure 137. Le PP-g-MA étant très fluide, ce dernier a principalement un effet diluant sur la matrice PP(2) utilisée. Aucun effet particulier du compatibilisant sur le module élastique G' à basse fréquence n'est observé, indiquant une bonne miscibilité entre le PP(2) et le PP-g-MA. Le comportement rhéologique de ces deux matrices PP(2) et PP(2)/PP-g-MA 85/15 (wt/wt%) va servir de référence lors de l'ajout de la charge xGNP.

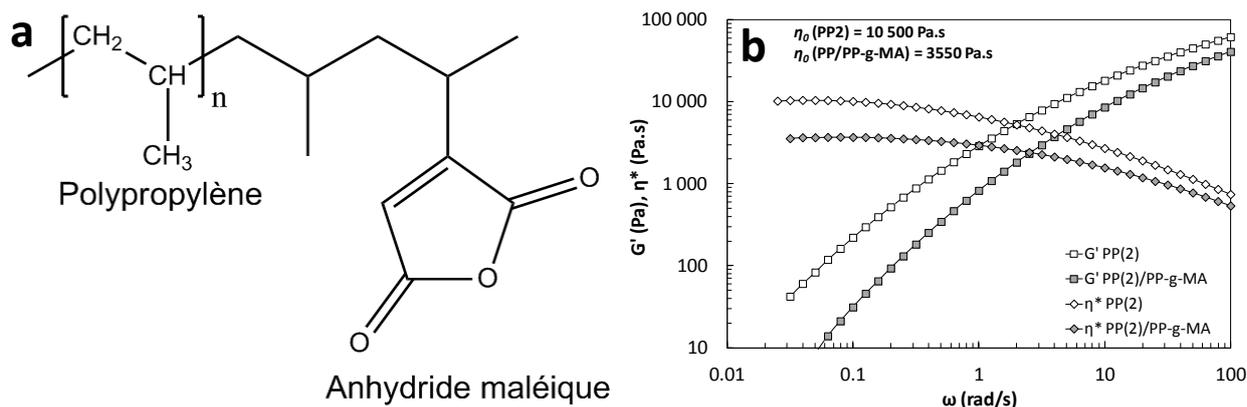


Figure 137 : a) Structure chimique du PP-g-MA et b) balayage en fréquence ($T=200^\circ\text{C}$, $\gamma=3\%$) du PP(2) seul et du système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA 85/15 (wt/wt%).

1.2. Le GNP (Graphite Nano Platelet)

Le GNP utilisé au cours de cette étude est une charge commerciale fournie par la société américaine XG Sciences (Lansing, Michigan, USA). Cette société a la particularité d'être une start-up issue des activités du groupe de recherche dirigé par L.T. Drzal de l'Université du Michigan [36,37,39-41,103-109,144,149]. Cette start-up est, à ce jour, une des seules pouvant fournir commercialement des charges de type GNP. Nous avons sélectionné pour cette étude le grade xGNP-M5 dont les caractéristiques physico-chimiques sont indiquées en Figure 138.

Le GNP possède la structure d'un disque contenant plusieurs feuillets empilés de graphène et maintenus entre eux par des forces cohésives de type Van der Waals. La distance inter-feuillet est la même que pour le graphite : 3.35 Å. Comparativement au graphène pur ou à ses dérivés obtenus chimiquement (CrGO et TrGO), le GNP adopte une structure multi-feuillet similaire à celle des nanoargiles (Cloisite®). Selon son épaisseur, une particule primaire de GNP (ou *tactoïde*) peut contenir entre 15 et 20 feuillets de graphène empilés. Sa surface spécifique est donc inférieure à celle d'un mono-feuillet de graphène (~ 2630 m²/g [12]).

| | | |
|--|----------------------------|--|
| Fournisseur | XG Sciences | |
| Nom commercial | xGNP-M5® | |
| Épaisseur moyenne (nm) | 8-10 nm | |
| Diamètre moyen (µm) | 5 µm | |
| Taux d'oxygène résiduel (wt%) | 1-2 % | |
| Densité | 2.2 g/cm ³ | |
| Densité apparente | 0.1 g/cm ³ | |
| Surface spécifique (m ² /g) | ~120-150 m ² /g | |
| Facteur de forme théorique | 500 | |
| A _f | | |
| Conductivité sur poudre (S/m) | 1.8 | |

Figure 138 : Caractéristiques physico-chimiques du xGNP-M5 (XG Sciences, USA). Données issues de la fiche technique du matériau.

2. Mise en œuvre des composites à l'état fondu

2.1. Réalisation de mélanges-maîtres au Haake (Procédure P0)

Les mélanges PP/xGNP et PP/PP-*g*-MA/xGNP ont été réalisés à 200°C dans un mélangeur interne (Haake Rheomix 600, ThermoElectron) à 200°C. Les rotors ont une géométrie de type « roller » adaptée à la mise en œuvre des thermoplastiques et le temps de mélange est fixé à 8 minutes. Le pourcentage de compatibilisant est fixé à 15 wt% par rapport à la masse de PP introduite. Le PP-*g*-MA et le xGNP sont préalablement séchés dans une étuve sous vide à 80°C pendant 4h avant leur mise en œuvre.

Dans un premier temps, le PP (ou le PP/PP-*g*-MA) est introduit dans le Haake et la vitesse des rotors est fixée à 50rpm. Après fusion des granulés, 0.5wt% d'Irganox® B225 sont introduits afin d'éviter tout phénomène de dégradation oxydative lors de l'étape de mélange. La charge (entre 1 et 15 wt%) est ensuite introduite directement au contact de la matière fondue et la vitesse des rotors est augmentée à 100 rpm pendant 6 minutes afin de disperser au mieux le xGNP. Le mélange est finalement retiré du mélangeur et laissé refroidir à l'air libre. Cette procédure est appelée pour la suite **procédure P0**.

2.2. Mise en œuvre au RMX® (Procédure P1 et P2)

Une partie des mélanges maîtres (~ 25g) réalisés au Haake est introduite dans le RMX® à 200°C équipé de l'élément de mélange de 2 mm de diamètre ($L/D = 14$). Le mélange va alors subir deux procédures successives détaillées ci-dessous :

- une **procédure P1** ($L/D = 14$, $v=30$ mm/s, $n=4 \times 5$ cycles),
- puis une **procédure P2** ($L/D = 14$, $v=60$ mm/s, $n=4 \times 5$ cycles)

2.3. Caractérisations

A l'issue de chaque procédure, le mélange réalisé subit une étape supplémentaire de moulage dans une forme adaptée au test de caractérisation réalisé ultérieurement :

- éprouvettes AFNOR H2 ($25 \times 4 \times 2$ mm³) de traction et disques rhéologiques ($\varnothing=25$ mm, $e=2$ mm) réalisés par **injection-moulage** à l'aide du moule thermorégulé ($T=70^\circ\text{C}$) en sortie du RMX®.
- films minces ($e=200$ μm) réalisés par **compression-moulage** pour les mesures de conductivité électrique (cf. *Chapitre 1*)

Cette étape supplémentaire de moulage peut conduire à propriétés finales différentes dans la mesure où celles-ci sont influencées par l'orientation des charges au cours de la mise en œuvre. Ainsi les films minces utilisés pour les mesures de conductivité électrique sont réalisés par compression-moulage (faible orientation) afin d'avoir l'impact le plus faible sur la valeur de percolation électrique. Les différentes procédures réalisées sont résumées dans l'organigramme ci-dessous (Figure 139).

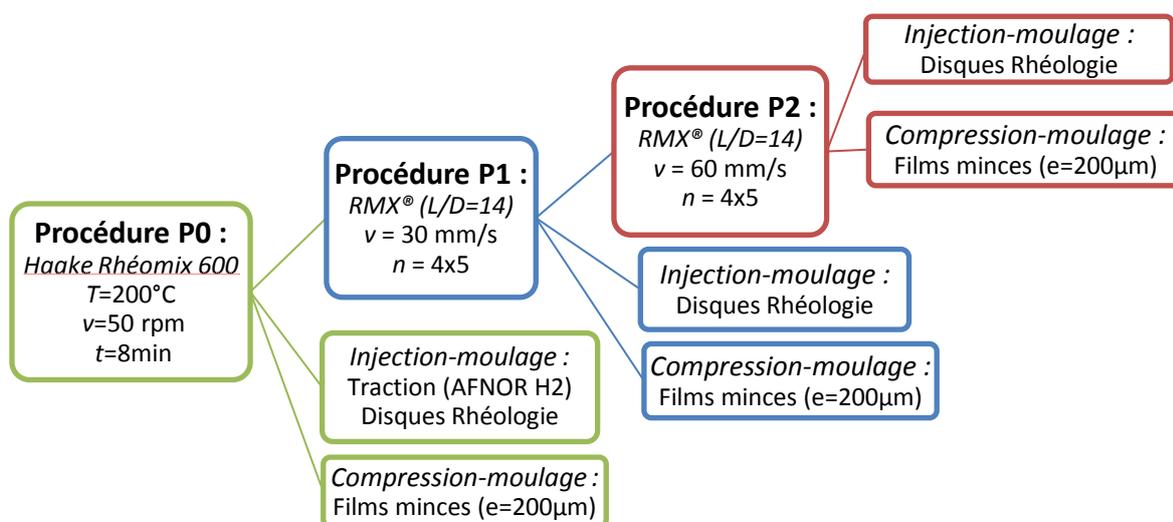


Figure 139 : Organigramme représentant les différentes procédures réalisées lors de la mise en œuvre de mélanges PP/xGNP et PP/PP-g-MA/xGNP.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

1. *Caractérisation structurale de la charge*

1.1. Morphologie du xGNP – Notion de structure multi-échelle

Le xGNP est directement monté sur un plot métallique et fixé à l'aide d'une colle carbone. L'ensemble subit une métallisation sous vide pendant 3min permettant le dépôt d'une couche fine d'or-palladium en surface. L'observation se fait au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S800 sous une tension de 5 keV. En fonction de l'échelle d'observation, plusieurs niveaux d'organisation structurale de la charge sont mis en évidence :

- **L'agrégat** : une première observation à faible grossissement (Figure 140) permet de distinguer nettement le premier niveau d'organisation de la charge : *l'agrégat*. Ce dernier est un ensemble de particules primaires (ou tactoïdes) empilées et orientées dans toutes les directions. Les agrégats observés ont une taille qui varie entre 50 et 100 μm .

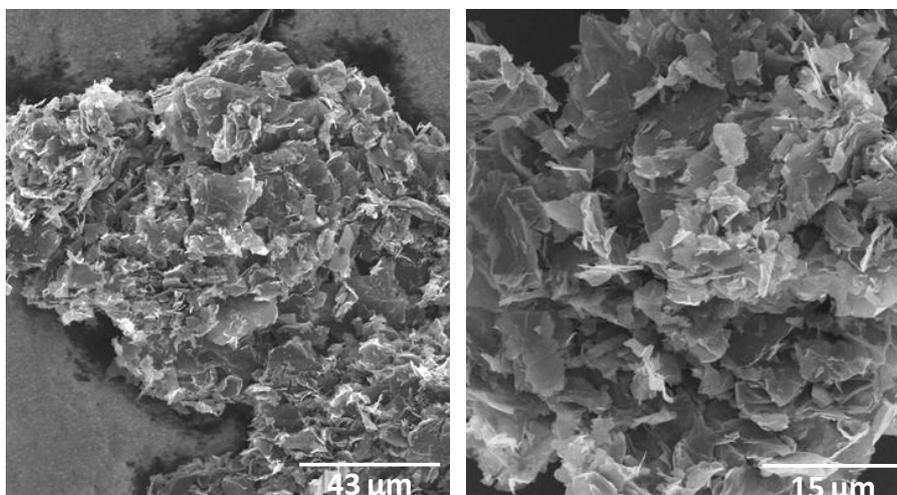


Figure 140 : Observation MEB de la structure agglomérée du xGNP

- **La particule primaire ou tactoïde** : en observant à plus fort grossissement les agrégats, on distingue les particules primaires de GNP, ayant un diamètre moyen de 5 μm (Figure 141). La particule primaire est constituée de 8 à 10 feuillets empilés, maintenues entre eux par des forces électrostatiques cohésives de type Van der Waals. Cette particule fait généralement 10 à 15 nm d'épaisseur. La distance inter-feuillet est celle d'une structure graphitique, à savoir 3.36 Å. L'empilement désordonné de ces particules primaires conduit à un volume libre important et donc à une grande porosité.

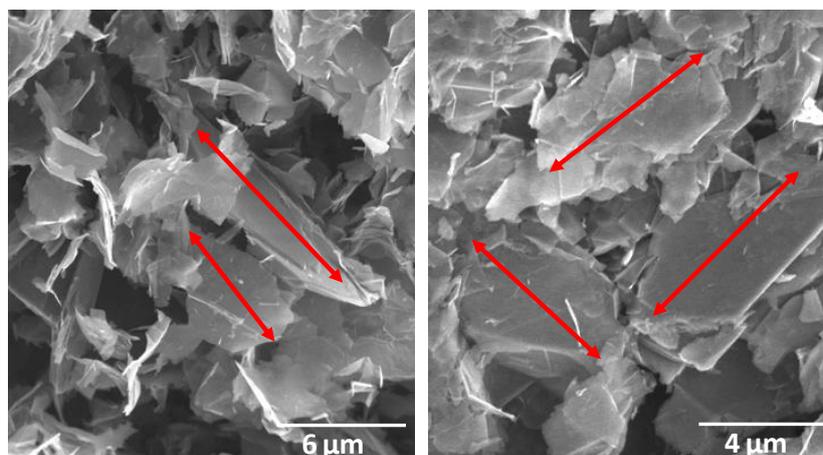


Figure 141 : Observation MEB des particules élémentaires de xGNP (diamètre moyen ~ 5 µm)

- Le feuillet** : il s'agit de l'élément de base constitutif de la structure du xGNP. Ces feuillets sont relativement souples et déformables et peuvent avoir tendance à se courber et/ou se replier sur eux-mêmes (Figure 142). Cette observation est intéressante dans la mesure où, même si le GNP possède une structure multi-feuillets, les particules les moins épaisses vont conserver une certaine flexibilité similaire à celle observée pour des TrGO [91,110,111]. On distingue également ce qui semble être des feuillets individuels de graphène.

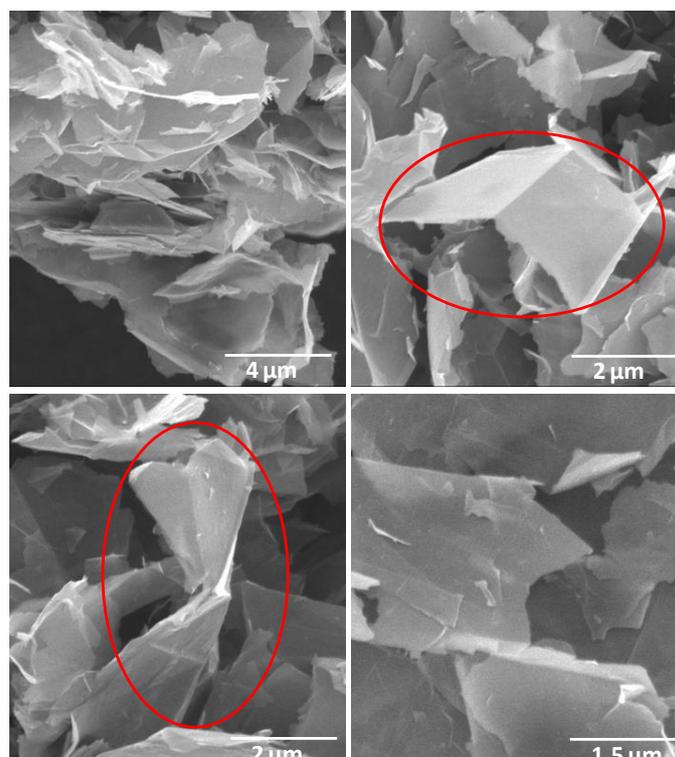


Figure 142 : Observation à fort grossissement de la structure élémentaire du GNP : mise en évidence de feuillets plus ou moins individualisés de graphène.

Comme d'autres charges lamellaires (montmorillonites, sépiolites...), le xGNP adopte plusieurs niveaux d'organisation en fonction de l'échelle d'observation choisie. La Figure 143 schématise les différentes unités structurales composant cette charge. Une des problématiques

principales lors de la dispersion de cette charge à l'état fondu va donc consister à limiter le plus possible son agrégation.

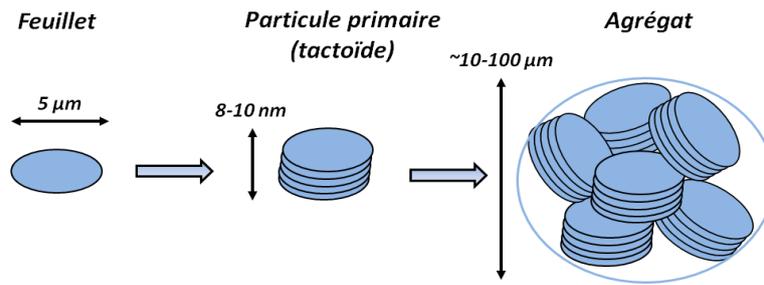


Figure 143 : Schéma représentant la structure multi-échelle du xGNP-M5.

1.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

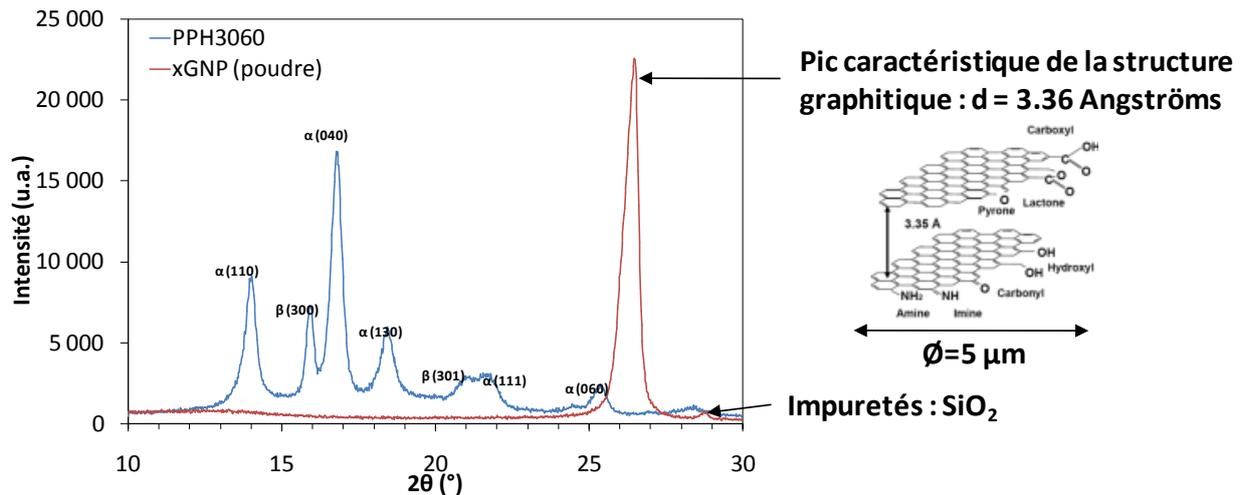


Figure 144 : Spectre de diffraction des rayons X pour le polypropylène (PPH3060) et le xGNP-M5 utilisés dans cette étude.

La Figure 144 représente le spectre de diffraction des rayons X de la charge xGNP-M5. Nous avons également représenté le spectre caractéristique du PP utilisé dans cette étude. Les différentes formes de cristallisation (α , β , γ) sont reportées [109].

Le spectre de diffraction des rayons X du xGNP montre un pic important vers $2\theta = 26.5^\circ$. Ce pic est caractéristique de la structure graphitique comprenant une distance inter-feuillet $d_{001} = 3.36 \text{ \AA}$. Un léger pic est également observé vers 28.5° . Ce dernier peut être associé à la présence d'impuretés de type silice. L'analyse de la largeur du pic à mi-hauteur permet de déterminer l'épaisseur moyenne des tactoïdes de xGNP grâce à la relation de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

où : **K** : constante liée à la forme des cristallites ($K=0.91$)
 λ : longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda_{Cu\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$)
 β : largeur du pic à mi-hauteur mesurée sur l'échelle 2θ et multipliée par $\pi/180$
 θ : angle d'incidence du faisceau

En théorie la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction dans le plan (0 0 1) permet d'accéder au nombre moyen de feuillets par tactoïde par la relation $N = L_{001}/d_{001}$. Concernant le xGNP, l'épaisseur moyenne calculée est de **20 nm**, ce qui permet d'obtenir un nombre de feuillets d'environ **25**.

Ces valeurs sont cohérentes bien que 2 fois supérieures à celles annoncées par la fiche technique (~ 8 - 10 nm). Néanmoins, il faut mentionner que l'application de la formule de Scherrer n'est pas simple, car d'autres causes d'élargissement du pic de diffraction peuvent se superposer à l'effet de taille des cristaux. Les rayons X donnent ainsi une estimation moyenne de l'épaisseur à travers une mesure réalisée sur de nombreux tactoïdes. Raza et al. [150] ont récemment observé sur les mêmes charges xGNP commerciales ayant un diamètre de 15 μm (xGNP-M15), une différence entre l'épaisseur mesurée par TEM aux extrémités de quelques tactoïdes (~ 5 - 35 nm) et l'épaisseur obtenue par DRX (~ 60 nm).

1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Lors de l'analyse thermogravimétrique du xGNP-M5 (Figure 145), nous pouvons observer une perte de masse d'environ 5% initiée après 200°C. Etant donné que la charge a été préalablement séchée à l'étuve à 80°C sous vide pendant une nuit, nous pouvons exclure la présence d'eau physisorbée. Cette perte massique peut ainsi être attribuée aux fonctions hydroxyle, cétone et carboxylique pouvant rester aux extrémités des feuillets suite aux différents traitements acides et thermiques nécessaires à l'élaboration de la charge. Cette valeur est supérieure au taux d'oxygène résiduel mentionné par la fiche technique (~ 1 - 2 %).

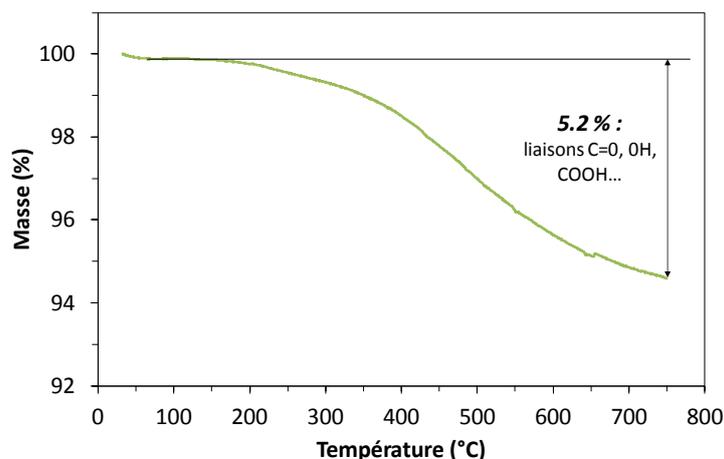


Figure 145 : Analyse thermogravimétrique de la charge xGNP-M5 seule : rampe 10°C/min sous flux d'hélium (40mL/min).

2. Caractérisation rhéologique de mélanges PP/xGNP et PP/PP-g-MA/xGNP

L'analyse rhéologique de matériaux nanocomposites à base de charges lamellaires permet d'obtenir des informations importantes concernant l'état de dispersion/exfoliation d'une charge lamellaire. Une exfoliation importante de cette charge va statistiquement augmenter le nombre d'interactions inter-feuillets. Par conséquent, le seuil de percolation rhéologique, i.e. la fraction volumique de charge à laquelle apparaît un plateau élastique à basse fréquence, diminue avec l'augmentation du degré d'exfoliation [120].

2.1. Comportement élastique

La Figure 146 montre l'influence de la concentration massique en xGNP sur le module élastique G' d'un système référence PP(2)/xGNP (Figure 146a) et d'un système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA/xGNP (Figure 146b). Nous rappelons que le pourcentage de PP-g-MA est fixé à 15 wt% par rapport à la matrice PP(2).

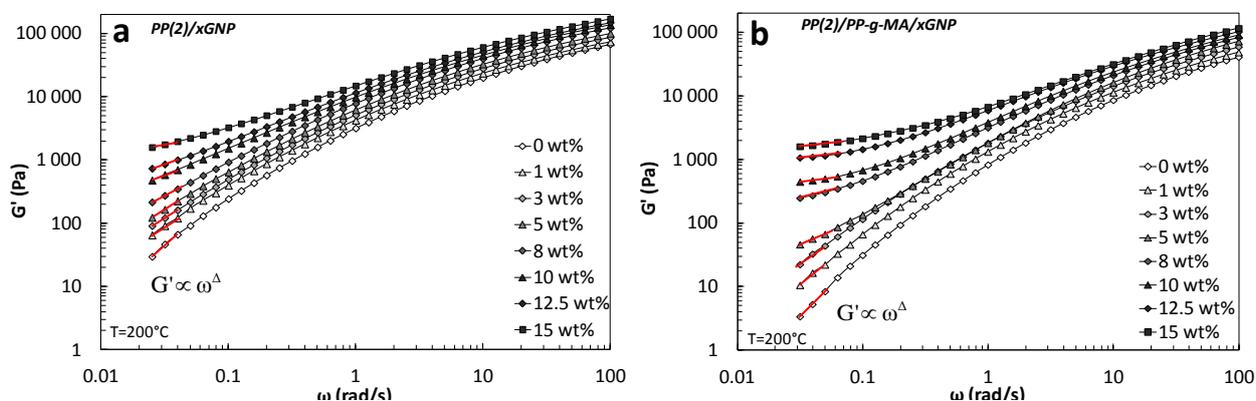


Figure 146 : Module élastique G' du système : a) PP(2)/xGNP et b) PP(2)/PP-g-MA/xGNP pour différentes concentrations de xGNP (Balayage en fréquence à $T=200^{\circ}\text{C}$ et $\gamma=3\%$).

2.1.1. Evolution de G' à haute fréquence

Nous observons une augmentation du module élastique G' avec l'augmentation de la concentration en xGNP pour les deux systèmes considérés. Une forte dépendance du comportement élastique vis-à-vis de la concentration en charge est mise en évidence à haute fréquence avec une augmentation progressive de G' avec la concentration en charge. Le module élastique G' à haute fréquence ($\omega = 100 \text{ rad/s}$) s'étend ici sur une plage de valeurs comprises entre 65 000 et 175 000 Pa pour le système PP(2)/xGNP et entre 40 000 et 129 000 Pa pour le système PP(2)/PP-g-MA/xGNP. Alors que le comportement à basse fréquence fournit plutôt des informations sur l'état de dispersion de la charge et sur la présence éventuelle d'une structure percolante formée par les agrégats, le comportement à haute fréquence est plutôt représentatif d'un comportement intermédiaire entre les deux phases en présence. Le comportement rhéologique du composite à haute fréquence peut ainsi être interprété comme la moyenne des contributions des phases en présence. L'augmentation

de G' à haute fréquence s'explique alors par une augmentation des contributions hydrodynamiques liées à la fraction volumique de charge introduite. Un important effet de « renfort volumique » lié à la présence de xGNP est ainsi mis en évidence à haute fréquence. Le module élastique d'un composite contenant 15 wt% de xGNP est ainsi multiplié par 3 par rapport à celui de la matrice. Ce type de comportement à haute fréquence peut être modélisé par un modèle de type Kerner [157] ou Krieger-Dougherty [158].

2.1.2. *Evolution de G' à basse fréquence*

Cette dépendance du G' vis-à-vis de la concentration en xGNP est encore plus marquée à basse fréquence avec l'apparition progressive d'un plateau à basse fréquence caractéristique d'un comportement de type solide élastique. Le matériau passe ainsi progressivement d'un comportement liquide avec une zone terminale ($G' \sim \omega^2$) à un comportement solide indépendant de la fréquence ($G' \sim \omega^0$) se traduisant par l'apparition d'un plateau à basse fréquence.

Les valeurs du module élastique au plateau basse fréquence G'_p ont été déterminées arbitrairement à fréquence fixe ($\omega = 0.031$ rad/s). Les différentes valeurs de G'_p ainsi que les pentes correspondantes Δ sont reportées dans le Tableau 22.

| xGNP (wt%) | ϕ | PP(2) | | PP(2)/PP-g-MA | |
|------------|--------|--------|----------|---------------|----------|
| | | G'_p | Δ | G'_p | Δ |
| 0 | 0 | 46 | 1.75 | 3 | 1.97 |
| 1 | 0.004 | 91 | 1.40 | 11 | 1.60 |
| 3 | 0.012 | 121 | 1.25 | 22 | 1.30 |
| 5 | 0.021 | 164 | 1.10 | 33 | 0.86 |
| 8 | 0.034 | 274 | 0.94 | 248 | 0.44 |
| 10 | 0.043 | 584 | 0.83 | 445 | 0.24 |
| 12.5 | 0.054 | 859 | 0.67 | 1 067 | 0.2 |
| 15 | 0.066 | 1 758 | 0.48 | 1 603 | 0.16 |

Tableau 22 : Evolution des pentes Δ et du module élastique au plateau basse fréquence G'_p (à $\omega=0.031$ rad/s) en fonction de la concentration en xGNP. Les fractions volumiques ont été déterminées en prenant en compte les densités des différents matériaux ($\rho_{PP} = 0.905$, $\rho_{xGNP} = 2.25$).

La transition liquide-solide peut être interprétée physiquement par l'établissement progressif d'un réseau tridimensionnel formé par des agrégats de charge (augmentation des interactions inter-particules). A partir d'une fraction volumique critique de charge, les agrégats formés vont entrer en contact, créant ainsi un réseau physique qui va se traduire par l'apparition d'un plateau à basse fréquence en rhéométrie dynamique. Cette fraction volumique critique est appelé *seuil de percolation rhéologique*. Pour une même fraction volumique de charge, une meilleure dispersion/exfoliation de la charge (i.e. une plus grande surface de charge en contact avec le polymère et donc un facteur de forme A_f plus grand) se traduit par une augmentation de G'_p [132].

D'après les données fournies par la Figure 146b et le Tableau 22, un plateau à basse fréquence semble s'établir plus nettement pour le système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA à partir de 8

wt% comparativement au système référence (~ 12.5 – 15 wt%). Cependant, nous devons être prudents avec cette interprétation. En effet, l'établissement d'un plateau à basse fréquence pour le système PP(2)/xGNP peut avoir lieu pour une fréquence inférieure à la plage mesurée. De plus les valeurs du module élastique plateau G'_p reportées sont sensiblement identiques pour les deux systèmes considérés.

2.2. Comportement visqueux

La Figure 147 montre l'évolution de la viscosité complexe η^* en fonction de la concentration en xGNP pour les deux systèmes PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP. Similairement au module élastique G'_{pr} nous observons une augmentation progressive de la viscosité complexe sur toute la gamme de fréquence avec l'augmentation de la concentration en xGNP. Une disparition progressive du plateau newtonien à basse fréquence est également observée à partir de 8 wt% de xGNP pour le système PP(2)/xGNP et à partir de 5 wt% pour le système compatibilisé PP/PP-g-MA/xGNP.

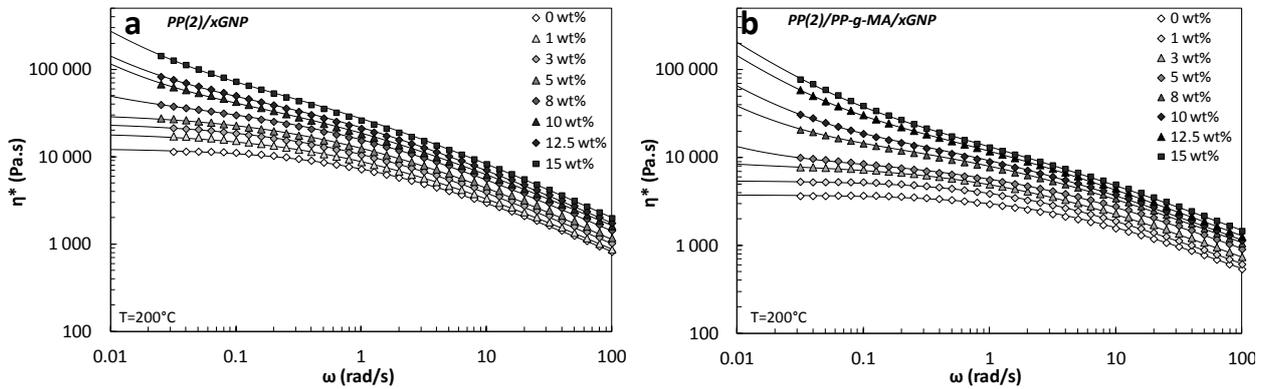


Figure 147 : Viscosité complexe η^* du système : a) PP(2)/xGNP et b) PP(2)/PP-g-MA/xGNP pour différentes concentrations de xGNP (Balayage en fréquence à $T=200^\circ\text{C}$ et $\gamma=3\%$). Les traits correspondent au modèle de Carreau-Yasuda modifié.

L'augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence peut être comparée à celle de matériaux possédant un seuil d'écoulement. Afin de décrire ce type de comportement, un modèle de Carreau-Yasuda modifié prenant en compte ce seuil d'écoulement a été reporté dans la littérature par Berzin et al. [151] ainsi que par Lertwimolnun et Vergnes [152,153] :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \left[1 + (\lambda\omega)^a \right]^{(n-1)/a} \quad (6)$$

où :

- σ_0 est le seuil d'écoulement (Pa)
- η_0 est la viscosité newtonienne (Pa.s)
- λ correspond à un temps caractéristique (s)
- n est l'indice d'écoulement
- a est le paramètre ajustable de Yasuda

| | | PP(2)/xGNP | | | | PP(2)/PP-g-MA/xGNP | | | | | |
|------------|-----------------|---------------|------|------|-----------------|--------------------|-----------------|---------------|------|------|-----------------|
| xGNP (wt%) | η_0 (Pa.s) | λ (s) | a | n | σ_0 (Pa) | xGNP (wt%) | η_0 (Pa.s) | λ (s) | a | n | σ_0 (Pa) |
| 0 | 12 500 | 0.74 | 0.68 | 0.34 | 0 | 0 | 3 750 | 0.31 | 0.79 | 0.45 | 0 |
| 1 | 19 200 | 0.98 | 0.58 | 0.34 | 0 | 1 | 5 500 | 0.5 | 0.76 | 0.45 | 0 |
| 3 | 25 100 | 1.2 | 0.57 | 0.34 | 0 | 3 | 8 250 | 0.66 | 0.62 | 0.45 | 5 |
| 5 | 32 000 | 1.4 | 0.56 | 0.34 | 0 | 5 | 9 250 | 0.52 | 0.59 | 0.45 | 45 |
| 8 | 42 000 | 1.56 | 0.54 | 0.34 | 120 | 8 | 15 150 | 1.1 | 0.59 | 0.45 | 245 |
| 10 | 50 500 | 1.96 | 0.55 | 0.34 | 700 | 10 | 17 300 | 1.18 | 0.61 | 0.45 | 495 |
| 12.5 | 61 000 | 2 | 0.55 | 0.34 | 880 | 12.5 | 22 150 | 1.6 | 0.65 | 0.45 | 1 250 |
| 15 | 81 500 | 2.45 | 0.55 | 0.34 | 2 030 | 15 | 28 000 | 1.8 | 0.54 | 0.45 | 1 800 |

Tableau 23 : Paramètres utilisés pour le modèle de Carreau-Yasuda prenant en compte la contrainte au seuil d'écoulement σ_0 .

Ce modèle contient donc cinq paramètres ajustables. Nous déterminons tout d'abord le comportement des matrices PP(2) et PP(2)/PP-g-MA qui serviront de comportement de référence. Les indices d'écoulement n et les viscosités newtoniennes η_0 sont déterminées dans un premier temps et σ_0 est fixé à 0. Afin de simplifier la résolution, nous considérons que les indices d'écoulement n des nanocomposites sont identiques à ceux des matrices de référence [152]. Les autres paramètres (λ , a) sont ensuite ajustés. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 23. Un excellent accord entre les données expérimentales (symboles) et le modèle de Carreau-Yasuda modifié (traits) est obtenu et représenté en Figure 147. On observe une augmentation progressive du temps caractéristique λ (correspondant à la transition entre le plateau newtonien et le domaine pseudo-plastique) ainsi que de la contrainte seuil σ_0 avec l'augmentation de la concentration en charge. Ce dernier paramètre est intéressant dans la mesure où il contrôle l'augmentation de la viscosité à basse fréquence. Le paramètre ajustable de Yasuda est quant à lui peu modifié. De façon intéressante, Lertwimolnun et Vergnes [152,153] ont pu observer pour une concentration en charge fixée (5 wt%), que la contrainte au seuil d'écoulement σ_0 était d'autant plus importante que le degré d'exfoliation augmentait.

2.3. Détermination du seuil de percolation rhéologique

2.3.1. Evolution de G'_p dans la zone terminale

Afin d'étudier plus en détail l'influence du système choisi sur la dispersion de xGNP, nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution du module élastique G'_p dans la zone terminale. Pour distinguer plus clairement la transition entre le comportement liquide et le comportement solide et ainsi déterminer la fraction volumique de percolation ϕ_{perc} , une méthode classiquement indiquée dans la littérature [118,121,132] consiste à reporter l'évolution de G'_p en fonction de la fraction volumique ϕ (échelle linéaire). Cette méthode est représentée en Figure 148a.

On distingue clairement deux régions distinctes. Une faible dépendance du G'_p vis-à-vis de la concentration en xGNP est observée pour des fractions volumiques faibles (jusqu'à $\phi \sim 0.03$). Ce régime correspond à un comportement rhéologique de type liquide pour lequel les interactions polymère-charge sont faibles. A partir d'une certaine fraction volumique critique ϕ_{perc} correspondant

au seuil de percolation rhéologique, G' augmente fortement indiquant des interactions inter-particules fortes. Les valeurs de ϕ_{perc} obtenues sont relativement proches : $\phi_{perc} \sim 0.0295$ (~ 6.9 wt%) pour la matrice PP(2) seule et le seuil de percolation obtenu pour le système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA est même supérieur ($\phi_{perc} \sim 0.0299$ soit 7 wt%) à celui obtenu pour la matrice seule. De façon surprenante le PP-g-MA ne semble pas améliorer la dispersion du xGNP, ce qui pourrait indiquer l'absence d'interaction entre les groupements polaires d'anhydride maléique et les oxygènes résiduels présents en surface de la charge.

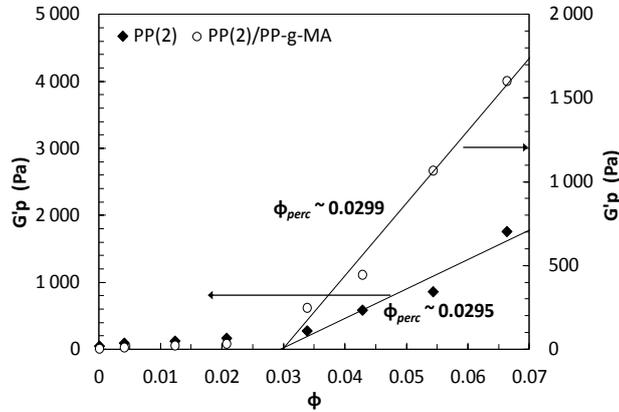


Figure 148 : a) Représentation de l'évolution de module élastique plateau G'_p (à $\omega=0.031$ rad/s) en fonction de la fraction volumique de xGNP (Les fractions volumiques critiques correspondant au seuil de percolation ϕ_{perc} pour les deux systèmes étudiés ont été obtenues par régression linéaire sur les 4 derniers points).

2.3.2. Rôle des contributions hydrodynamiques sur les valeurs de G'_p

Nous avons observé précédemment (cf. Figure 146) que les valeurs de G' mesurées à haute fréquence étaient fortement impactées par les contributions hydrodynamiques liées au volume des agrégats formés. Cet effet de renfort volumique non négligeable a également un impact sur les valeurs de G'_p mesurées à basse fréquence. Afin de s'affranchir de cet effet, nous effectuons un décalage verticale des courbes de G' , ces dernières étant ramenées au niveau du comportement élastique à haute fréquence de la matrice (Figure 149). Ainsi, seul l'effet lié à l'établissement d'un réseau physique des particules est considéré à basse fréquence.

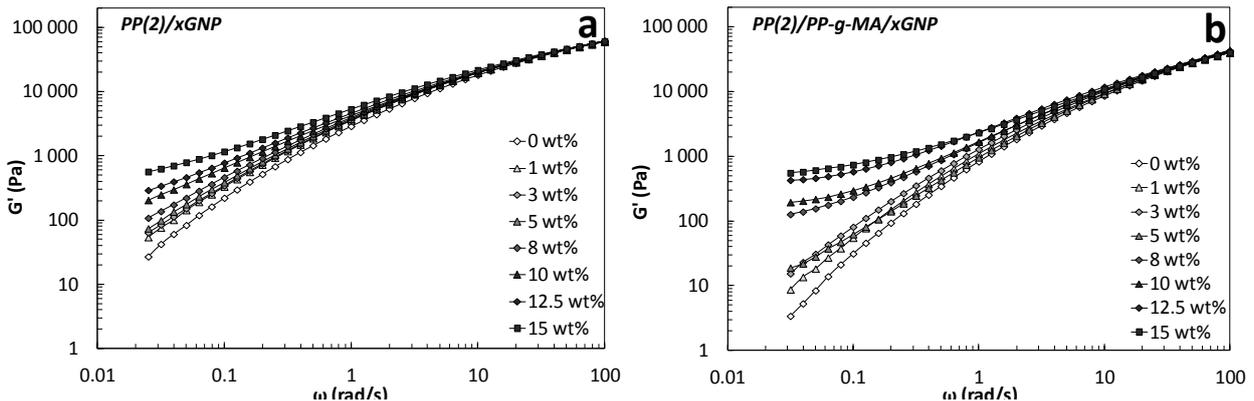


Figure 149 : Module élastique G' relatif suite au décalage vertical effectué : a) PP(2)/xGNP et b) PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

Les nouvelles valeurs de G'_p obtenues suite au décalage effectué sont ensuite reportées en fonction de la fraction volumique de charge ϕ (Figure 150). Nous pouvons observer une légère diminution du seuil de percolation rhéologique ϕ_{perc} pour les deux systèmes considérés par rapport aux anciennes valeurs obtenues (cf. Figure 148). Pour le système PP(2)/xGNP, le seuil de percolation passe de 0.0295 (~ 6.9 wt%) à 0.0276 (~ 6.4 wt%). L'impact de ce décalage vertical est plus important pour le système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA avec un seuil de percolation rhéologique ϕ_{perc} qui passe de 0.0299 (~ 7 wt%) à 0.0258 (~ 6 wt%).

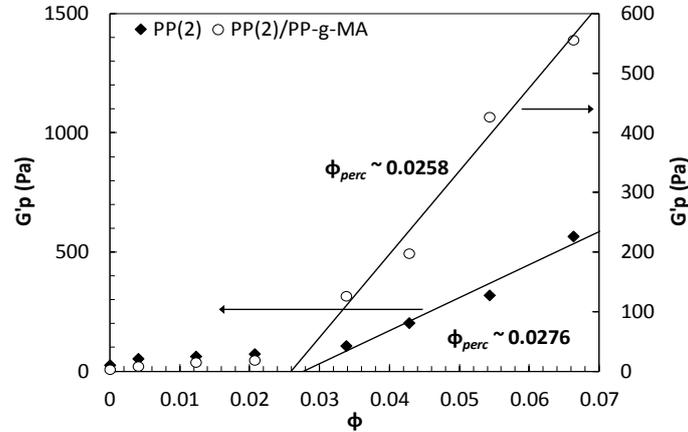


Figure 150 : Evolution de G'_p (mesuré à $\omega=0.031$ rad/s) en fonction de la fraction volumique de xGNP. Les valeurs de G'_p ont été obtenues après décalage vertical des courbes de G' à haute fréquence.

2.4. Evaluation quantitative de l'état de dispersion du xGNP par la rhéologie

2.4.1. Loi de comportement élastique à basse fréquence

L'augmentation de l'élasticité d'un système chargé au-delà d'une fraction volumique critique de charge (percolation rhéologique) est due à l'existence d'un réseau physique de particules solides qui s'opposent à la déformation imposée. Le module élastique plateau G'_p de ce système au-delà du seuil de percolation peut alors être relié à la concentration en charge par l'expression en loi de puissance suivante [122-124] :

$$G'_p \propto (\phi - \phi_{perc})^t \quad (7)$$

où : ϕ est la fraction volumique de xGNP.
 ϕ_{perc} correspond à la fraction volumique de percolation
 t est l'exposant de la loi de puissance.

La Figure 151 montre distinctement cette évolution selon une loi de puissance pour nos deux systèmes considérés. Les exposants caractéristiques t de l'Eq. 7 ont été déterminés avant (Figure 151a) et après le décalage vertical (Figure 151b) à haute fréquence. Les valeurs de t obtenues sont très proches (~ 0.81 et 0.84 pour les matrices PP(2) et PP-g-MA respectivement) et le décalage vertical à haute fréquence modifie peu cette dépendance de G' au-delà du seuil de percolation. Les

agrégats de xGNP formés vont résister à la déformation imposée et fournir une contribution élastique équivalente pour les deux systèmes considérés. Ceci indique un état de dispersion relativement proche pour les deux systèmes étudiés.

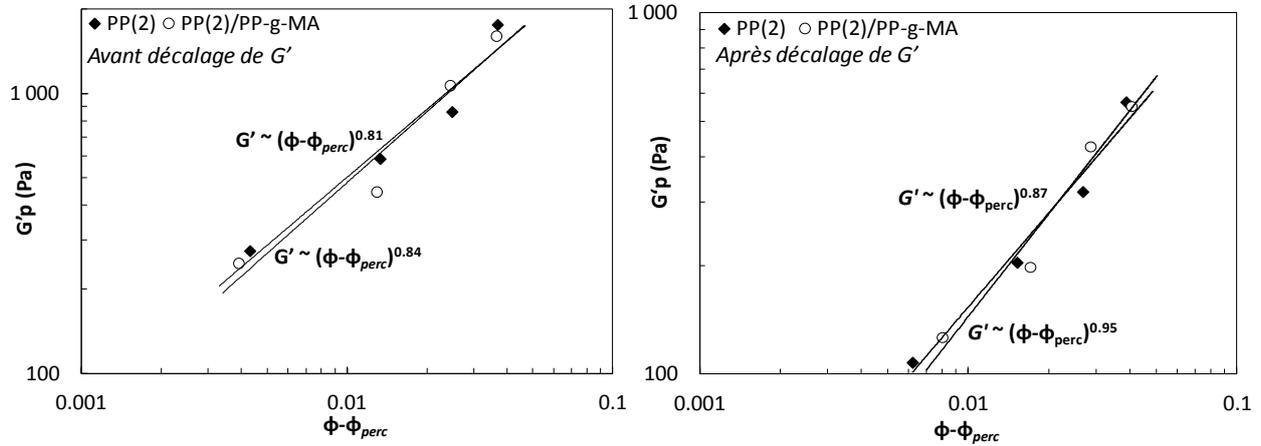


Figure 151 : Evolution du module plateau G'_p au-delà du seuil de percolation rhéologique ϕ_{perc} et détermination des exposants caractéristiques de la loi de puissance correspondante (Eq. 7) : a) avant (cf. Figure 146) et b) après décalage vertical des valeurs de G' obtenues à haute fréquence (cf. Figure 149).

2.4.2. Détermination des facteurs de forme A_f

Une fois la fraction volumique critique ϕ_{perc} déterminée, nous pouvons désormais déterminer le facteur de forme A_f des agrégats de xGNP formés. Ren et al. [126] ont proposé une relation permettant de relier le facteur de forme moyen A_f des tactoïdes au seuil de percolation rhéologique :

$$A_f = \frac{3\phi_{sphere}}{2\phi_{perc}} \quad (8)$$

où : $\phi_{sphere} = 0.29$ correspond au seuil de percolation pour des sphères interpénétrées et empilées de manière aléatoire [127].

Les valeurs de A_f obtenues sont reportées dans le Tableau 24. Ces valeurs étant directement dépendantes des seuils de percolation rhéologiques obtenus, une comparaison est effectuée entre les valeurs obtenues avant et après suppression de la contribution hydrodynamique à haute fréquence. Nous obtenons un facteur de forme moyen A_f autour de 15, indépendamment du système considéré. La suppression de la contribution hydrodynamique à haute fréquence modifie peu la valeur de A_f . Toutefois, une valeur de 17 est obtenue pour le système compatibilisé, ce qui semblerait indiquer une légère amélioration de l'état de dispersion due à la présence de PP-g-MA. Néanmoins, cette valeur est nettement inférieure au facteur de forme théorique du xGNP ($A_f \sim 500$), indiquant également une agrégation importante des tactoïdes au cours du mélange à l'état fondu. Cependant ces valeurs sont cohérentes avec celles reportées dans la littérature pour des systèmes

PEN/graphite ($A_f \sim 18$) [111] ainsi que sur des systèmes LLDPE/Cloisite® 20A compatibilisés ($A_f \sim 13-21$ en fonction du compatibilisant utilisé) [132].

Compte tenu du faible impact du décalage vertical effectué sur les valeurs de ϕ_{perc} et A_f , nous considérerons pour la suite de la discussion les valeurs obtenues avant décalage (cf. Figure 148).

| | | ϕ_{perc} | A_f | $(\phi - \phi_{perc})^t$ | ϕ^m |
|----------------|---------------|--------------------|-------|--------------------------|----------|
| Avant décalage | PP(2) | 0.0295 (~ 6.9 wt%) | 15 | 0.81 | 2.63 |
| | PP(2)/PP-g-MA | 0.0299 (~ 7 wt%) | 15 | 0.84 | 2.88 |
| Après décalage | PP(2) | 0.0276 (~ 6.4 wt%) | 16 | 0.87 | 2.4 |
| | PP(2)/PP-g-MA | 0.0258 (~ 6 wt%) | 17 | 0.95 | 2.31 |

Tableau 24 : Valeurs des seuils de percolation rhéologiques ϕ_{perc} , facteurs de forme A_f et exposants caractéristiques pour le module élastique G' – Comparaison entre les valeurs obtenues avant et après décalage des courbes de G' à haute fréquence.

2.5. Evaluation de la microstructure formée (Modèle de Shih)

Au-delà du seuil de percolation, i.e. quand les agrégats formés forment un réseau tridimensionnel de particules interconnectées, l'analyse des propriétés viscoélastiques linéaires peut également permettre d'évaluer la microstructure du réseau formé [121]. En particulier, le modèle développé par Shih et al. [130] permet de décrire la structure multi-échelle d'un réseau de tactoïdes et les lois de comportement suivantes ont été proposées pour le module au plateau basse fréquence G'_p et la limite de linéarité γ_c :

$$G'_p \propto \phi^m \propto \phi^{(3+x)/(3-d_f)} \quad (9)$$

$$\gamma_c \propto \phi^{-v} \propto \phi^{-(1+x)/(3-d_f)} \quad (10)$$

où : d_f est la dimension fractale du réseau d'agrégats.

x est un exposant permettant de relier la fraction volumique avec les dimensions de l'agrégat

2.5.1. Influence de la concentration en xGNP sur le domaine de linéarité

La Figure 152a montre la dépendance du module élastique G' vis-à-vis de la déformation appliquée. Une diminution du domaine de viscoélasticité linéaire avec l'augmentation de la concentration en charge est classiquement observée (*effet Payne*). Afin d'évaluer précisément la limite de linéarité γ_c associée à une fraction volumique de charge, un module normalisé G'/G'_0 est représenté en échelle linéaire en fonction de la déformation (Figure 152b), G'_0 correspondant au module élastique obtenu à faible déformation ($\gamma = 0.1\%$). La limite de linéarité γ_c est déterminée arbitrairement pour une concentration de charge donnée lorsqu'une diminution de plus de 3% du module normalisé est observée.

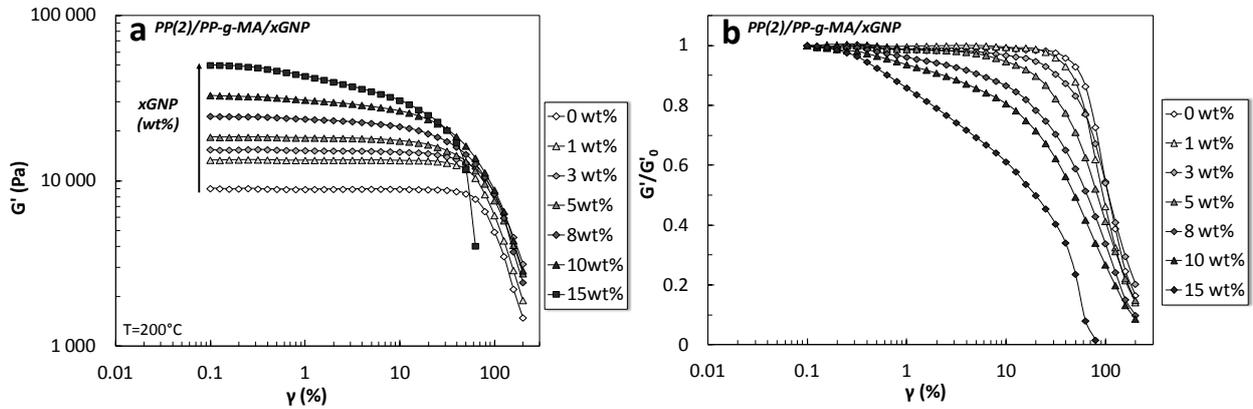


Figure 152 : a) Influence de la concentration en xGNP sur la linéarité du domaine de déformation (Balayage en déformation à $T=200^\circ\text{C}$, $\omega=6.28$ rad/s) et b) Module normalisé G'/G'_0 (à $\gamma = 0.1\%$) permettant de déterminer la limite de linéarité γ_c .

2.5.2. Dimension fractale du réseau formé

La Figure 153 montre l'évolution de la limite de linéarité γ_c (a) et du module au plateau basse fréquence G'_p (b) au-delà du seuil de percolation pour les deux systèmes. Conformément à la théorie, un comportement en loi de puissance est observé, et les exposants caractéristiques ν et m correspondant respectivement à γ_c et G'_p sont déterminés par simple régression linéaire. Les équations (9) et (10) sont alors résolues simultanément et les valeurs de d_f et x correspondantes pour chaque système sont reportées dans le Tableau 25.

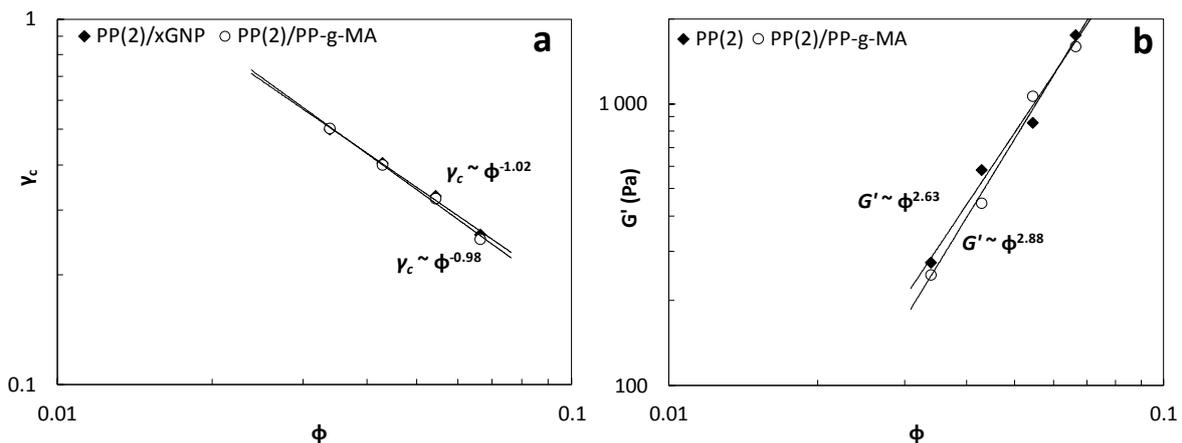


Figure 153 : Evolution en fonction de la fraction volumique de xGNP (au-delà du seuil de percolation) : a) de la limite de linéarité γ_c et b) du module élastique G'_p .

Comme indiqué précédemment, l'état de dispersion du xGNP va être relativement peu dépendant de la nature de la matrice. Ainsi, le comportement en loi de puissance de G'_p ($m \sim 2.63 - 2.88$) ainsi que de γ_c ($\nu \sim 0.98-1.02$) diffère peu selon la matrice utilisée.

La valeur de d_f plus faible obtenue pour le système PP(2)/xGNP ($d_f = 1.78$) suggère une structure fractale plus ouverte et donc une participation plus grande à l'élasticité du réseau [111,121,132]. Le paramètre x dépend du nombre de particules par agrégat. Il est donc plutôt

représentatif de la structure locale des agrégats au sein d'un réseau de percolation, i.e. du nombre de tactoïdes présents dans un agrégat. Cependant, compte-tenu de la complexité des structures pouvant être formées par une charge lamellaire, il est difficile d'établir un lien direct entre le paramètre x et le degré d'exfoliation [120,121]. Dans notre cas, ce paramètre est proche de 0 pour les deux systèmes ce qui est discutable d'un point de vue physique. Ceci pourrait indiquer une agrégation locale importante des tactoïdes de xGNP et l'absence de dimension fractale.

| Matrice | ϕ_{perc} (vol%) | ϕ_{perc} (wt%) | A_f | m | ν | d_f | x |
|---------------|----------------------|---------------------|-------|------|-------|-------|------|
| PP(2) | 2.95 | 6.9 | 15 | 2.63 | 0.98 | 1.78 | 0.23 |
| PP(2)/PP-g-MA | 2.99 | 7 | 15 | 2.88 | 1.02 | 1.92 | 0.12 |

Tableau 25 : Paramètres concernant l'état de dispersion du xGNP déterminés par l'étude des propriétés viscoélastiques de systèmes PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

2.6. Impact des écoulements élongationnels sur un système PP(2)/xGNP

Nous considérons seulement ici le système PP(2)/xGNP. Nous rappelons que les mélanges effectués au RMX® sont issus des mélanges-maîtres élaborés au Haake Rheomix 600 dont l'étude des propriétés viscoélastiques a été réalisée ci-dessus.

2.6.1. Comportement élastique suite au passage au RMX®

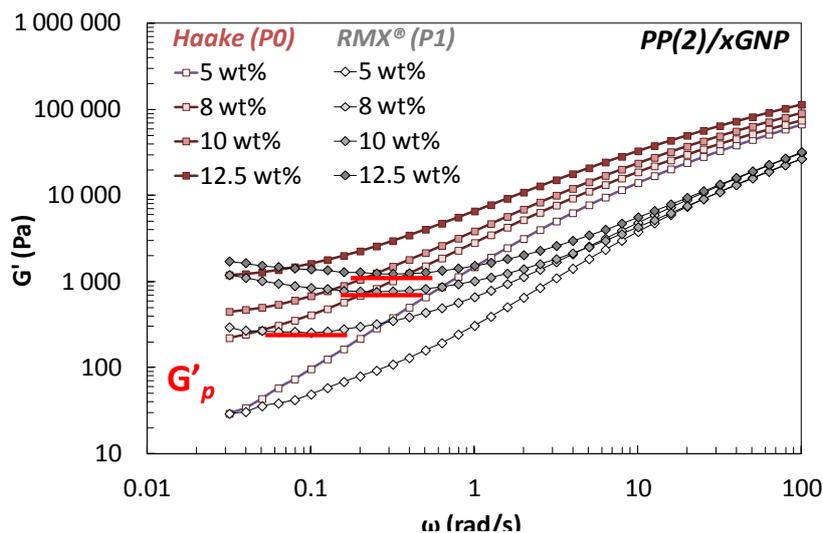


Figure 154 : Impact des écoulements élongationnels sur le module élastique G' pour un système PP(2)/xGNP.

A haute fréquence, nous constatons une nette diminution de la valeur du module élastique G' après passage au RMX® selon la procédure P1 ($L/D = 14$, $v = 30$ mm/s, $n = 4 \times 5$). Les valeurs de G' à haute fréquence sont divisées par un facteur 3 après passage au RMX® ce qui indique une dégradation mécanique liée aux passages successifs à travers l'élément de mélange de faible

diamètre utilisé dans cette étude ($\varnothing = 2$ mm). Cette dégradation provoque également un « nivellement » des valeurs de G' obtenues, quelle que soit la concentration en xGNP.

A basse fréquence, nous observons après passage au RMX® l'apparition d'un plateau pour des fréquences plus élevées ($\omega \sim 0.1 - 0.3$ rad/s) comparées à celles obtenues pour des composites élaborés dans le Haake Rheomix 600 ($\omega \sim 0.03$ rad/s). Une remontée du module élastique G' par rapport à la valeur plateau atteinte est également mise en évidence pour des fréquences inférieures. Cette remontée de G' observée à basse fréquence peut être reliée à l'évolution temporelle du réseau d'agrégats formés au cours de l'analyse rhéologique.

Vermant et al. [121] ainsi que Kim et al. [110] ont pu observer ce phénomène respectivement sur des systèmes PP/Cloisite® 20A et PC/TrGO. Les auteurs ont constaté une augmentation de G' au cours du temps ainsi que des seuils de percolation rhéologiques atteints pour des concentrations plus faibles suite à une étape de recuit thermique effectuée pendant un temps relativement long ($t = 20\,000$ s). Kim et al. [110] ont attribué ce phénomène à un mécanisme de désorientation des particules au cours du temps représenté en Figure 155. Ils ont également montré que ce mécanisme était dépendant de la concentration en charge. Ainsi la désorientation aléatoire liée à la rotation des disques solides a un impact maximal lorsque la concentration en charge se situe dans le régime semi-dilué. Les sphères de rotation des particules sont suffisamment proches et peuvent conduire à la restauration d'un réseau de percolation (Figure 155b).

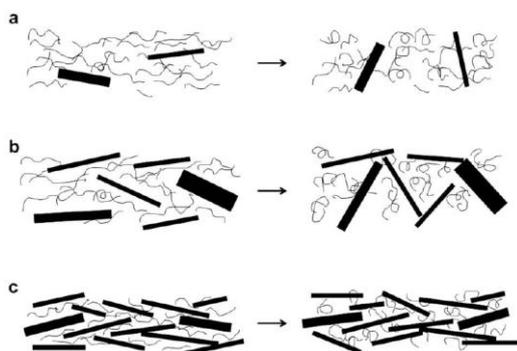


Figure 155 : Mécanismes de désorientation particulaire en fonction de la concentration en charge : a) régime dilué, b) régime semi-dilué, c) régime concentré [110].

Ces résultats mettent en avant l'impact considérable des écoulements subis par un système chargé avant l'analyse rhéologique. Compte tenu des résultats obtenus et de la littérature nous pouvons supposer une orientation importante des particules de xGNP suite au passage dans le RMX®. Des essais complémentaires de balayage temporel après différents temps de recuit devraient être réalisés ultérieurement afin de confirmer ce phénomène.

2.6.2. Seuil de percolation rhéologique

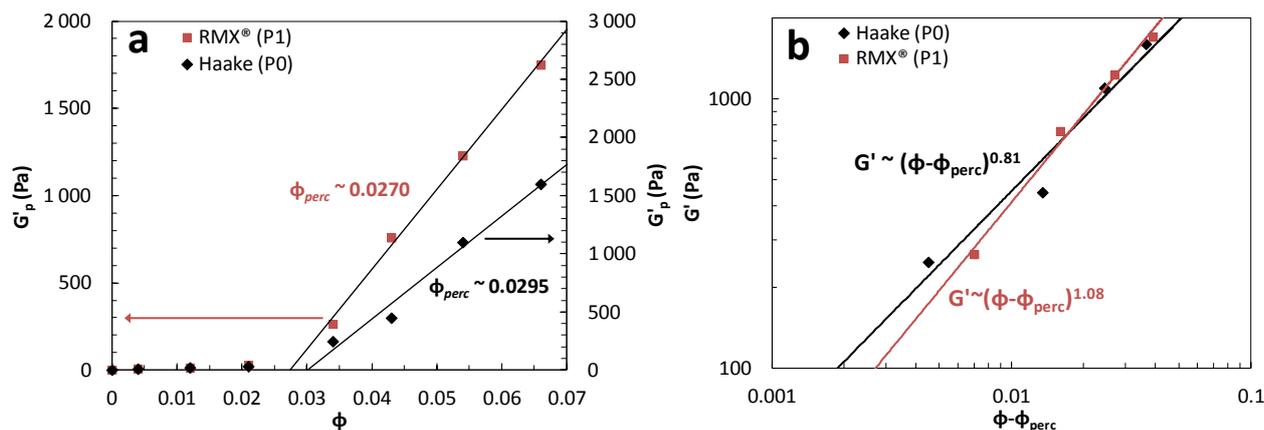


Figure 156 : a) Evolution du module élastique au plateau G'_p (à $\omega=0.031$ rad/s) en fonction de la fraction volumique de xGNP et b) Représentation de G'_p au-delà du seuil de percolation en fonction de $\phi - \phi_{perc}$.

La Figure 156a montre l'évolution du module élastique au plateau G'_p après passage au RMX® (en rouge). Une fraction volumique critique ϕ_{perc} de 0.0270 (~ 6.3 wt%) est obtenue. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue pour un système élaboré au Haake Rheomix 600 ($\phi_{perc} = 0.0295$ soit ~ 6.9 wt%). Ceci peut être attribué à une rupture plus importante des agrégats formés suite aux écoulements élongationnels subis.

2.7. Bilan de l'étude rhéologique

A travers cette étude des propriétés viscoélastiques linéaires à basse fréquence, nous avons pu déterminer un certain nombre d'informations liées à la dispersion d'une charge lamellaire graphitique (xGNP) dans une matrice PP :

- l'ajout d'un compatibilisant (PP-g-MA) afin d'augmenter les interactions polymère-charge s'est avéré peu efficace. Ceci est probablement dû au faible nombre de fonctions polaires résiduelles présentes aux extrémités des feuillets et susceptibles de réagir avec les fonctions MA présentes. La dispersion du xGNP est donc préférable dans une matrice apolaire.
- la détermination quantitative de paramètres physiques liés à l'état de dispersion de la charge a pu être effectuée : un seuil de percolation rhéologique entre 6 et 7 wt% ainsi qu'un facteur de forme moyen A_f entre 15 et 17 ont été obtenus.
- l'évaluation de la microstructure du réseau de xGNP formé au-delà du seuil de percolation a pu être envisagée à l'aide du modèle de Shih, basé sur le concept de dimension fractale. Les résultats ont montré que les tactoïdes de xGNP présentaient une agrégation locale importante
- une diminution du seuil de percolation rhéologique (- 0.5 wt%) après passage au RMX® a été mise en évidence. Cette dernière est probablement due à une meilleure redispersion des agrégats formés.

Cette étude montre le potentiel de la rhéologie pour évaluer rapidement et quantitativement l'état de dispersion d'une charge lamellaire. Cette approche, relativement peu développée dans la littérature en ce qui concerne les charges lamellaires, a surtout été utilisée pour évaluer la dispersion de nano-argiles [121,132] ainsi que de graphite et de TrGO [111]. A ce jour, l'évaluation quantitative de la dispersion de xGNP dans une matrice polypropylène par analyse rhéologique est donc nouvelle à notre connaissance.

3. Microstructure des composites PP(2)/(PP-g-MA)/xGNP

Les spectres de diffraction des rayons X des composites PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP sont représentés en Figure 157. Les spectres de référence du PP(2) ainsi que du xGNP seul ont été décrits en Figure 144. L'influence de la concentration en xGNP et de la présence de PP-g-MA est discutée ici.

Les pics de diffraction correspondant aux différentes structures cristallines α et β du PP(2) sont observés entre 13 et 26°. Nous pouvons remarquer une influence de la présence de la charge sur les différentes formes de cristallisation du PP(2). En effet, une augmentation progressive de l'intensité des pics situés à $2\theta = 16.8^\circ$ et $2\theta = 25.3^\circ$ correspondant respectivement aux formes de cristallisation $\alpha(040)$ et $\alpha(060)$ du PP(2) est observée avec l'augmentation de la concentration en charge. Le comportement inverse est observé pour les formes de cristallisation $\alpha(110)$ et $\alpha(130)$ dont les pics caractéristiques situés à $2\theta = 14^\circ$ et $2\theta = 18.5^\circ$ diminuent avec l'ajout de xGNP. Les deux formes de cristallisation $\beta(300)$ à $2\theta = 15.9^\circ$ et $\beta(301)$ à $2\theta = 22.8^\circ$ sont quant à elles peu modifiées par la présence de xGNP contrairement à ce qui avait été observé par Kalaitzidou et al. [109] sur un système PP/xGNP similaire. Ces changements d'intensité de pics caractéristiques du PP indiquent une modification de la structure cristalline provoquée par la présence de xGNP et donc un effet nucléant de la charge. La même tendance est observée en Figure 157b pour le système PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

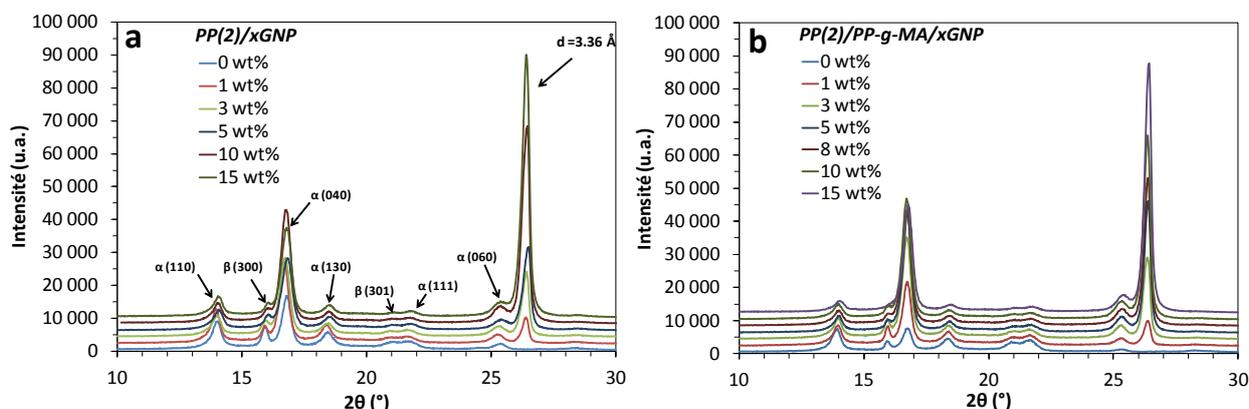


Figure 157 : Spectre de diffraction des rayons X pour les mélanges : a) PP(2)/xGNP et b) PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

Le pic de diffraction caractéristique du xGNP est situé à $2\theta = 26.5^\circ$ ce qui, d'après la loi de Bragg, correspond à une distance inter-feuillet de 3.36 Å. Nous observons une augmentation de l'intensité de ce pic caractéristique proportionnelle à la quantité de charge introduite. Cependant, aucun déplacement de ce pic vers les plus petits angles n'est observé quelle que soit la matrice (présence ou non de PP-g-MA). Ceci indique clairement que la structure lamellaire initiale du xGNP est conservée et donc qu'aucune intercalation/exfoliation de la charge n'a eu lieu au cours de l'étape de mise en œuvre du matériau. Selon la terminologie indiquée par Alexandre et Dubois [84], les matériaux PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP élaborés adoptent donc une structure de type micro-composite. Cette absence d'intercalation peut s'expliquer par la distance inter-feuillet particulièrement faible du xGNP ($d = 0.336$ nm) comparée à d'autres charges lamellaires de type GO ($d = 0.74$ nm) et montmorillonite modifiée ($d = 2.51$ nm). La migration de macromolécules par reptation à travers cet espace interfoliaire est ainsi sévèrement limité (absence de microstructure intercalée). Les micrographies obtenues (Figure 158) pour un composite PP(2)/xGNP 3wt% confirment clairement cette absence d'exfoliation et mettent également en évidence une agrégation importante des particules de xGNP entre elles.

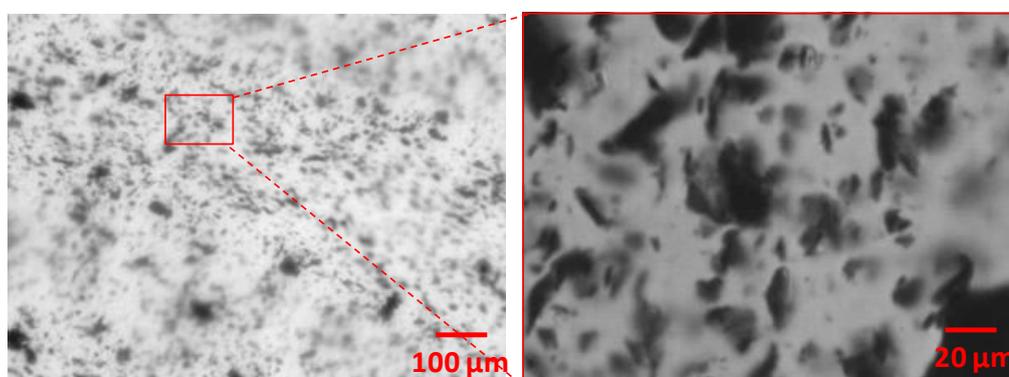


Figure 158 : Micrographies optiques obtenues pour un composite PP(2)/xGNP 3wt%.

4. Impact du xGNP sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de mélanges PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP ont été évaluées à l'aide d'un banc de traction à partir d'éprouvettes normées (AFNOR H2). Ces éprouvettes ont été injectées à l'aide du moule thermorégulé situé en sortie du RMX®.

La Figure 159a représente l'influence de la concentration en xGNP sur le module d'Young E ainsi que sur l'allongement maximal à la rupture ε . Le module d'Young augmente significativement avec l'ajout de xGNP : + 30% pour 3 wt% de xGNP et jusqu'à + 80% pour 15 wt% de xGNP. Cette augmentation de la rigidité du PP(2) de base ($E \sim 1400$ MPa) s'explique d'une part par la rigidité intrinsèque importante du xGNP ($E \sim 1$ TPa) et par l'augmentation progressive de la fraction volumique de charge.

Cette augmentation du module d'Young s'accompagne également d'une augmentation de la contrainte maximale σ que peut supporter le matériau avant rupture (Figure 159b). On remarque une augmentation de σ jusqu'à $\sim 3 - 5$ wt% de xGNP indiquant un effet renforçant de la charge. Après 5 wt%, la contrainte maximale diminue, ce qui peut être généralement interprété comme une moins bonne dispersion provoquée par l'augmentation de la concentration en charge. Au-delà d'une concentration critique, la présence de zones agrégées augmente statistiquement à travers tout le volume du matériau créant ainsi des sites de concentration de contraintes à partir desquels s'amorce la rupture macroscopique de l'éprouvette. Ainsi, la force de traction nécessaire à la rupture diminue.

Par contre, l'amélioration de la rigidité du matériau s'accompagne d'une diminution importante de l'allongement maximal à la rupture ϵ_r de l'échantillon. La déformation maximale subie par l'échantillon diminue fortement dès 1 wt% de xGNP, indiquant une perte de la déformation plastique. En effet, dès 1 wt% de charge, on observe l'absence de zone de striction (observée sur le PP seul) mais une rupture nette de l'éprouvette.

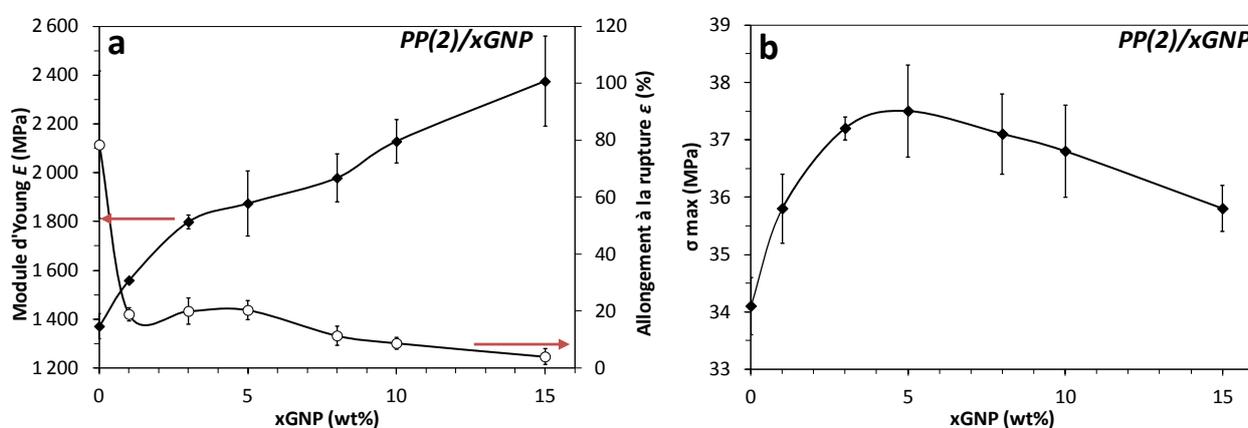


Figure 159 : Propriétés mécaniques des nanocomposites PP(2)/xGNP en fonction de la concentration massique de xGNP : a) Module d'Young E et allongement maximal à la rupture ϵ et b) contrainte maximale σ_{max} (Traction simple, $v_{traverse} = 50$ mm/min).

Ainsi, l'introduction de xGNP dans une matrice PP va avoir un double effet : d'une part un effet renforçant qui se traduit par l'augmentation du module d'Young et de la contrainte maximale, de l'autre une perte de la ductilité du matériau. La même tendance est observée pour le système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA/xGNP (non représenté ici).

Afin de pouvoir évaluer l'impact de la présence de PP-g-MA sur le renforcement, nous avons représenté l'évolution du module normalisé E_c/E_m des deux systèmes en Figure 160. Il apparaît clairement que l'ajout de PP-g-MA est défavorable au renforcement. Ce résultat indique l'absence d'interactions favorables entre les fonctions anhydride maléique polaires de la matrice et les fonctions oxygène résiduelles du xGNP, ce qui corrobore nos résultats obtenus en rhéologie. Le renforcement est donc amélioré dans une matrice apolaire. Comme décrit précédemment, le renforcement est nettement plus significatif pour des faibles taux de xGNP (entre 1 et 3 wt%) dont

l'allure est représentée en pointillés. Au-delà d'une concentration critique évaluée ici entre 3 et 5 wt%, le renforcement est limité par la moins bonne dispersion des tactoïdes de xGNP.

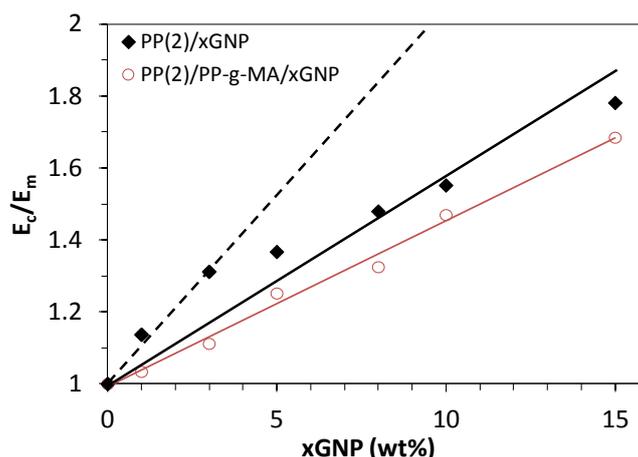


Figure 160 : Evolution du module normalisé E_c/E_m en fonction de la concentration massique de xGNP (E_c : module d'Young du composite et E_m : module d'Young de la matrice).

5. Influence du xGNP sur les propriétés thermiques des matériaux composites

5.1. DSC

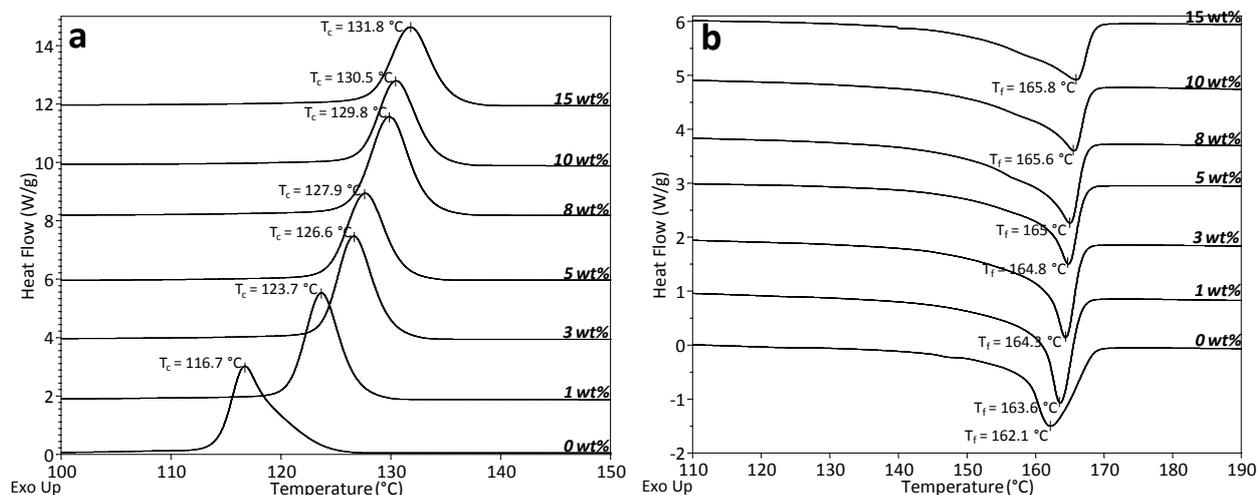


Figure 161 : Courbes de DSC représentant les pics : a) de cristallisation et b) de fusion pour les composites PP(2)/xGNP à différentes concentrations de xGNP.

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout de charge graphitique sur la cristallisation de la matrice PP(2), des analyses DSC ont été réalisées sur les différents matériaux élaborés selon une procédure expérimentale décrite dans le Chapitre 1. Les différentes transitions thermiques associées à un changement d'état du matériau sont visibles en Figure 161.

La Figure 38a représente les différentes transitions exothermiques associées à la cristallisation de la phase PP et observées lors du cycle de refroidissement du matériau. Nous pouvons observer une augmentation progressive de la température de cristallisation T_c avec

l'augmentation du taux de charge (également visible en Figure 162). Ceci nous permet de confirmer les observations faites en DRX : le xGNP agit comme agent nucléant et initie la cristallisation du polypropylène à des températures plus élevées (+ 10°C pour 3 wt% de xGNP).

Comparativement aux températures de cristallisation T_c , les températures de fusion T_f , évaluées à partir des pics endothermiques obtenus lors du deuxième cycle de chauffe sont peu influencées par la présence de charge et ont lieu vers 164°C. Cependant nous pouvons observer que l'addition de xGNP modifie l'allure des pics endothermiques. Pour une concentration située entre 1 et 8wt% de xGNP, les pics de fusion deviennent plus grands et plus étroits comparés à celui du polypropylène pur. Ceci indique la présence de cristaux plus fins et plus homogènes [109].

Le taux de cristallinité χ_c est déterminé à partir des différentes enthalpies de fusion $\Delta H_{f,c}$ en prenant en compte la fraction massique de charge w_{xGNP} contenu dans la matrice polymère :

$$\chi_c (\%) = 100 \times \frac{1}{1 - w_{xGNP}} \frac{\Delta H_{f,c}}{\Delta H_{f,0}} \quad (11)$$

où : $\Delta H_{f,c}$ est l'enthalpie calculée à partir de l'aire du pic de fusion (représentés en Figure 161b).

$\Delta H_{f,0}$ est l'enthalpie de fusion théorique d'un PP 100% cristallin ($\Delta H_{f,0} = 207$ J/g).

w_{xGNP} est la fraction massique de xGNP contenue dans la matrice polypropylène.

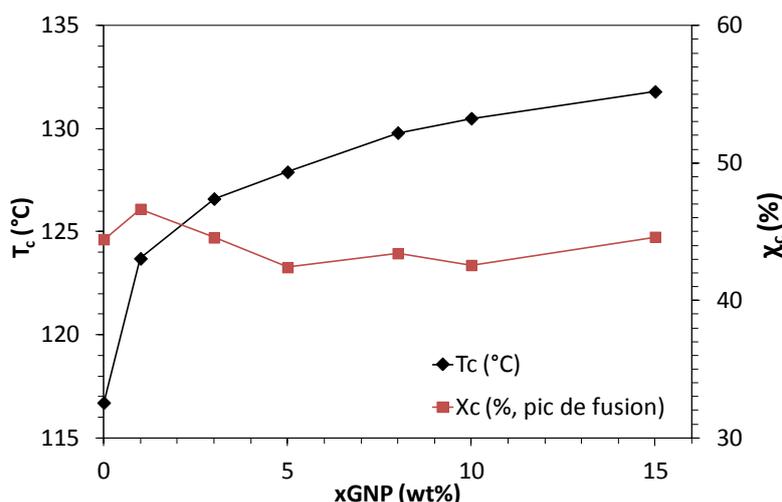


Figure 162 : Evolution de la température de cristallisation T_c et du taux de cristallinité χ_c du PP(2) en fonction du taux de xGNP.

L'évolution du taux de cristallinité χ_c en fonction du taux de xGNP est représentée en Figure 162. Cette dernière montre que la présence de xGNP a relativement peu d'influence sur le taux de cristallinité du matériau qui reste autour de 45%.

Ainsi, la présence de xGNP va induire une modification de la forme de cristallisation du PP (également mis en évidence par DRX) ainsi que de la taille des structures cristallines formées sans pour autant altérer le taux de cristallinité global du matériau.

5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP a été réalisée sous atmosphère inerte (hélium) et sous air. Les différents profils de décomposition en fonction du taux de charge et de l'atmosphère choisie sont observables en Figure 163 pour le système PP(2)/xGNP et en Figure 164 pour le système PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

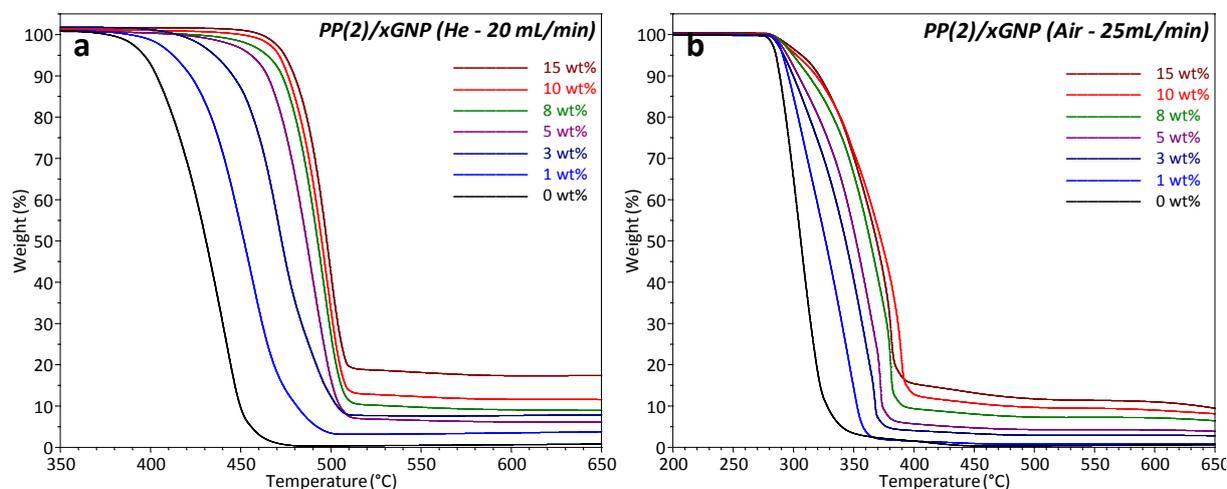


Figure 163 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux PP(2)/xGNP effectuée entre 25 et 700°C (Rampe 10°C/min) : a) sous hélium (20 mL/min) et b) sous air (25 mL/min).

Une nette amélioration de la stabilité thermique du PP(2) seul ainsi que du système compatibilisé PP(2)/PP-g-MA est observé lors de l'ajout de xGNP. Le démarrage de l'inflexion des courbes thermogravimétriques est ainsi graduellement décalé vers les hautes températures lorsque la fraction massique de xGNP augmente. La température à laquelle se produit cette inflexion peut être assimilée à une température de début de dégradation du matériau. Afin de quantifier l'influence de la présence de xGNP sur la stabilité thermique des matrices polymères étudiées, nous définissons une température correspondant à une perte de masse de 3% ($T_{3\%}$). Elle correspond à une température de début de dégradation et son évolution en fonction de la concentration en xGNP et de l'atmosphère choisie est représentée en Figure 165.

D'après les Figure 163 et Figure 164, la décomposition thermique des matrices à base de polypropylène ainsi que des composites correspondants est fortement dépendante de l'atmosphère d'étude (air ou hélium). En effet, nous observons une dégradation beaucoup plus importante des matériaux lors d'une rampe en température (10°C/min) effectuée sous air comparée à celle effectuée sous atmosphère inerte (hélium). Ceci indique un mécanisme majoritaire de dégradation oxydative pour la matrice polypropylène. Il faut également rappeler que tous les échantillons analysés en ATG comportent 0.5 wt% d'antioxydant (Irganox® B225) afin d'améliorer la stabilité thermique initiale du matériau lors de sa mise en œuvre. Cependant, celui-ci étant présent dans tous les échantillons subissant la rampe en température, seul l'impact de la charge sur la stabilité thermique est ici évalué.

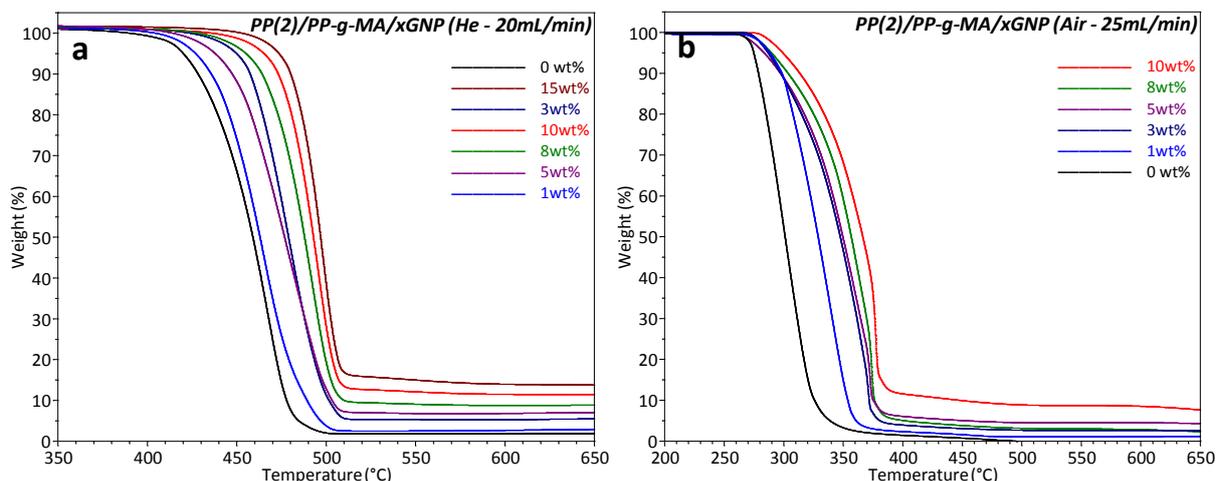


Figure 164 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux PP(2)/PP-g-MA/xGNP effectuée entre 25 et 700°C (Rampe 10°C/min) : a) sous hélium (20 mL/min) et b) sous air (25 mL/min).

La stabilité thermique est mesurée à partir de $T_{3\%}$ et son évolution en fonction de la concentration en xGNP est représentée en Figure 165. La stabilité thermique d'un composite PP(2)/xGNP 5wt% est ainsi augmentée de **55°C** sous flux d'hélium par rapport à la matrice PP(2) seule. Comparativement, la stabilité thermique du même échantillon analysé sous flux d'air est seulement augmentée de **8°C**. De plus, la présence de PP-g-MA n'a aucun impact sur la stabilité thermique finale.

La masse résiduelle à 500°C sous hélium (400°C sous air), température à laquelle la totalité de la matrice polymère s'est décomposée thermiquement, correspond aux fractions massiques de xGNP (0 à 15 wt%) initialement introduites.

Bien que chimiquement inerte et possédant peu d'interaction avec la matrice polypropylène, la présence de xGNP semble toutefois améliorer la stabilité thermique du composite. Toutefois, en présence d'oxygène, la dégradation oxydative limite fortement la stabilité thermique des composites formés.

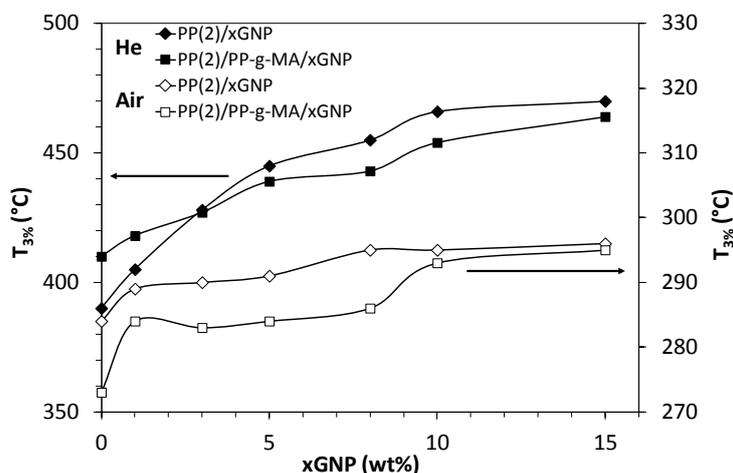


Figure 165 : Evolution de la température de décomposition correspondant à une perte de masse de 3% en fonction de la concentration en xGNP et de l'atmosphère (hélium ou air) pour les systèmes : (◆) PP(2)/xGNP, (■) PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

6. Conductivité électrique des composites formés

Les mesures de conductivité électrique des systèmes PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP ont été réalisées pour différentes concentrations en xGNP (entre 0 et 15 wt%) et sont représentées en Figure 166. Ces mesures ont été obtenues à partir de films minces ($e = 200 \mu\text{m}$) à l'aide d'un conductimètre 4 pointes (pour plus de détails concernant le protocole de mesure, se reporter au Chapitre 1).

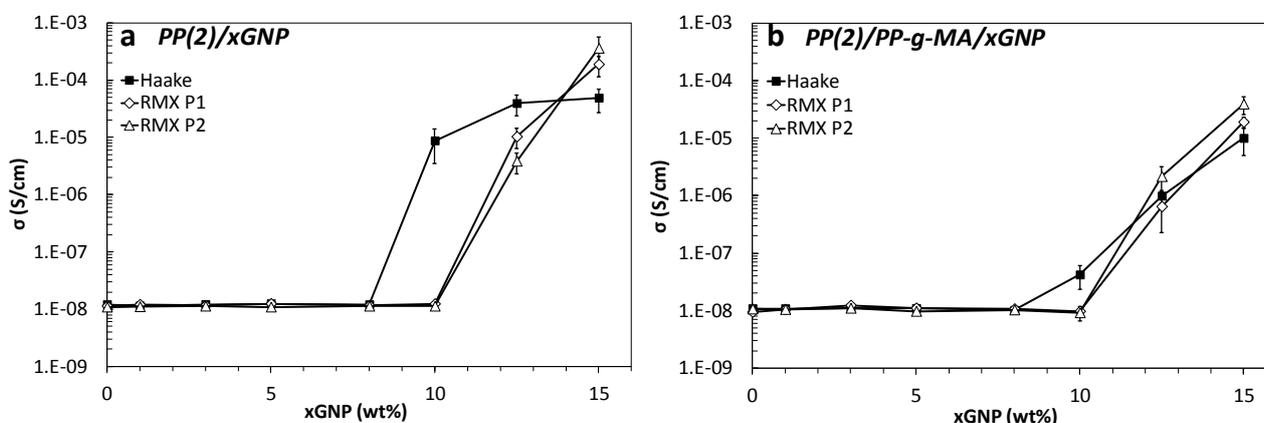


Figure 166 : Mesures de conductivité électrique réalisés sur des films ($e=200 \mu\text{m}$) de : a) PP(2)/xGNP et b) PP(2)/PP-g-MA/xGNP en fonction de la concentration massique en xGNP.

6.1. Détermination du seuil de percolation électrique

La Figure 166a montre une transition nette entre un comportement isolant du matériau PP(2)/xGNP et un comportement semi-conducteur avec des valeurs de conductivité électrique passant de 10^{-8} S/cm à $\sim 10^{-5}$ S/cm. La valeur maximale de conductivité électrique obtenue est $\sim 8 \times 10^{-5}$ S/cm pour une concentration de xGNP de 15 wt%. La concentration à partir de laquelle le matériau devient semi-conducteur est définie comme le *seuil de percolation électrique*. Il s'agit de la concentration critique à partir de laquelle un réseau interconnecté « électriquement » de particules de xGNP est établi à travers tout le volume, permettant ainsi le transport d'électrons à travers la matrice isolante de PP.

Le seuil de percolation électrique d'un master-batch PP(2)/xGNP réalisé dans un premier temps au Haake Rheomix 600 selon la procédure P0 décrite dans la partie expérimentale est situé autour de 8 wt% ($\phi_{\text{perc}} \sim 0.035$). Ces valeurs de seuils de percolation électrique sont cohérentes avec celles référencées dans la littérature pour des systèmes similaires polyoléfine/GNP élaborés par voie fondu. Ainsi, Wang et al. [154] ont obtenu un seuil de percolation électrique autour de 6 wt% pour un système HDPE/GNP. Kim et al. [103] ont obtenu un seuil élevé proche de 12 wt% pour un système LLDPE/xGNP. Ces valeurs sont toutefois nettement inférieures comparativement à celles obtenues pour du noir de carbone dont le seuil de percolation se situe autour de 20 wt% [154].

Comparativement à ce master-batch, l'évolution de la conductivité électrique d'un système PP(2)/PP-g-MA/xGNP réalisé dans les mêmes conditions est représenté en Figure 166b. Un seuil de percolation électrique similaire situé autour de 8 wt% ($\phi_{perc} \sim 0.035$) semble être obtenu. Cependant les valeurs de conductivité électrique σ mesurées au-delà de ce seuil de percolation électrique sont bien plus faibles ($\sim 9 \times 10^{-6}$ S/cm pour une concentration de xGNP de 15 wt%) et la transition isolant/semi-conducteur du matériau est moins rapide. L'influence du PP-g-MA sur les valeurs de conductivité électrique obtenues est clairement mise en évidence sur la Figure 167a. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par la présence des groupements polaires d'anhydride maléique défavorables à la délocalisation électronique.

L'évolution de la conductivité électrique au-delà du seuil de percolation peut être modélisée par l'expression en loi de puissance suivante :

$$\sigma_c \propto \sigma_0 (\phi - \phi_{perc})^\alpha \quad (12)$$

où : σ_0 et σ_c sont respectivement les conductivités de la charge et du composite (S.cm⁻¹)

ϕ est la fraction volumique de la charge

ϕ_{perc} est le seuil de percolation électrique

La Figure 167b représente cette évolution au-delà du seuil de percolation pour le système PP(2)/xGNP. Un bon accord est obtenu entre nos données expérimentales et la modélisation obtenue par une expression en loi de puissance (trait plein). La valeur de l'exposant caractéristique α obtenu est de 2.15. A l'opposé, les valeurs obtenues pour le système PP(2)/PP-g-MA/xGNP en considérant le même seuil de percolation $\phi_{perc} \sim 0.035$ (représenté en pointillés) ne semblent pas suivre une évolution linéaire en échelle log-log (i.e. un comportement en loi de puissance). La linéarité, représentée en trait plein, est obtenue pour les trois derniers points correspondant aux fractions volumiques les plus élevées en charge, ce qui laisse supposer que le seuil de percolation électrique du système PP(2)/PP-g-MA/xGNP est plutôt situé pour une concentration de charge autour de 10 wt% ($\phi_{perc} \sim 0.044$).

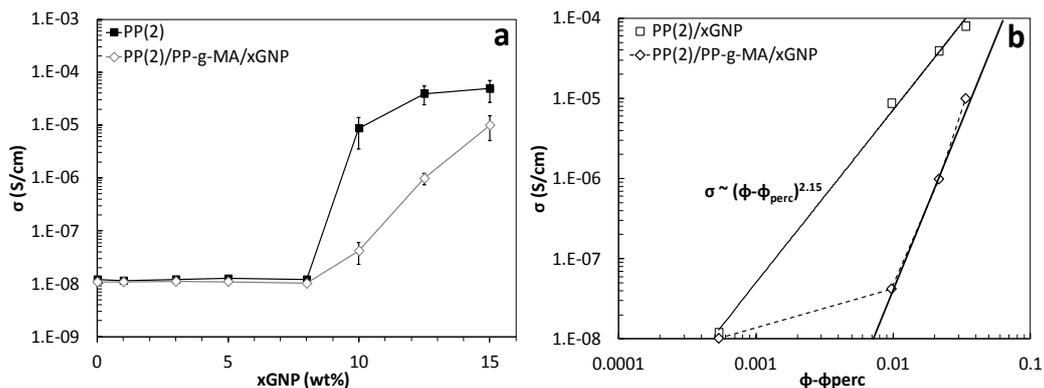


Figure 167 : a) Comparaison entre les mesures de conductivité électrique de systèmes PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP (Haake Rheomix 600, Procédure P0) et b) Evolution de la conductivité électrique σ au-delà du seuil de percolation en fonction de $\phi - \phi_{perc}$.

6.2. Influence des écoulements élongationnels sur la conductivité électrique

Les master-batch réalisés en mélangeur interne (Haake Rheomix 600) selon la procédure P0 sont ensuite réintroduits dans le RMX® afin de subir des écoulements élongationnels selon deux procédures successives P1 et P2 décrites dans la partie expérimentale. Les échantillons récupérés à l'issue de ces deux procédures sont également moulés par compression, similairement aux échantillons réalisés au Haake. L'impact du RMX® sur les mesures de conductivité électrique est représenté en Figure 166.

Indépendamment de la matrice choisie, nous pouvons constater un décalage du seuil de percolation électrique vers les plus hautes concentrations en xGNP (+ 2wt%). En effet, un composite PP(2)/xGNP 10 wt% élaboré dans un mélangeur interne et initialement semi-conducteur ($\sigma \sim 10^{-5}$ S/cm) va avoir un comportement isolant suite à son passage au RMX® ($\sigma \sim 10^{-8}$ S/cm).

Toutefois, nous pouvons également constater que la conductivité maximale obtenue pour un PP(2)/xGNP 15 wt% est significativement améliorée suite au passage au RMX®. Celle-ci est multipliée par un facteur 3 suite à la procédure P1 et par un facteur 5 suite à la procédure P2. La même tendance est observée pour le mélange PP(2)/PP-g-MA/xGNP 15 wt%. De plus, la transition entre le comportement isolant et le comportement semi-conducteur du matériau est améliorée suite au passage au RMX®. Cette transition peut être quantifiée à l'aide de l'exposant α indiquant l'évolution plus au moins rapide de la conductivité électrique au-delà du seuil de percolation électrique. L'influence du procédé utilisé sur les propriétés électriques des composites est reportée dans le Tableau 26. Les facteurs de forme moyens A_f calculés à l'aide de l'équation (7) sont également indiqués. L'augmentation du seuil de percolation électrique suite au passage au RMX® se traduit donc par des valeurs de A_f plus faibles.

| | PP(2)/xGNP | | | | PP(2)/PP-g-MA/xGNP | | | |
|------------|---------------------|-------|----------|--------------------------------------|---------------------|-------|----------|--------------------------------------|
| | ϕ_{perc} | A_f | α | σ_{max} (S.cm ⁻¹) | ϕ_{perc} | A_f | α | σ_{max} (S.cm ⁻¹) |
| Haake (P0) | 0.035 (~ 8 wt%) | 13 | 2.15 | 7×10^{-5} | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 | 1.41 | 1×10^{-5} |
| RMX® (P1) | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 | 2.60 | 2×10^{-4} | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 | 1.94 | 2×10^{-5} |
| RMX® (P2) | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 | 2.66 | 3.7×10^{-4} | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 | 2.22 | 3.9×10^{-5} |

Tableau 26 : Propriétés électriques des mélanges PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP réalisés au Haake (procédure P0) puis au RMX® (procédures P1 et P2).

Compte tenu des résultats présentés, nous pouvons supposer qu'au cours du mélange dans le RMX®, les écoulements élongationnels générés vont fortement orienter les particules de xGNP et ainsi diminuer la connectivité inter-particules nécessaire à la percolation électrique. La fraction volumique nécessaire afin de rétablir cette connectivité est donc plus importante. Le réseau formé est alors plus dense, ce qui peut expliquer les valeurs supérieures de conductivité électrique obtenues après passage au RMX®.

Afin d'être exhaustif, nous devons mentionner que l'étape de compression-moulage suivant l'étape de mise en œuvre peut également avoir un impact sur l'alignement des particules [110]. Cependant, cette étape étant commune aux deux procédés de mise en œuvre, seul l'impact des écoulements élongationnels peut être discuté ici.

6.3. Lien percolation rhéologique - percolation électrique

Les seuils de percolation rhéologique et électrique obtenus au cours de cette étude ainsi que les facteurs de forme associés sont répertoriés dans le Tableau 27. Comme prévu, les seuils de percolation rhéologique (~ 7 wt%) sont inférieurs aux seuils de percolation électrique (~ 8 – 10 wt%), ce qui peut être interprété par la notion de contact nécessaire entre les particules de xGNP afin d'établir un réseau de conduction électrique [128]. Une fraction volumique plus importante est donc nécessaire afin d'établir cette connectivité. Un bon accord est également obtenu entre les valeurs de A_f calculées par ces deux méthodes.

Les valeurs de seuils de percolation rhéologique obtenus après passage au RMX® sont légèrement inférieures (- 0.5wt%) à celles obtenues au Haake. Ceci peut être interprété par une meilleure efficacité du mélange dispersif dans le RMX® et probablement par une rupture des agrégats ayant subis des écoulements élongationnels. Les agrégats participent ainsi plus efficacement à l'élasticité globale du matériau. Toutefois, cette différence n'est pas significative et le facteur de forme obtenu ($A_f = 16$) est très proche de celui déterminé dans le Haake ($A_f = 15$). De plus, la dégradation observée suite à la procédure P1 pose problème dans la mesure où les valeurs finales de G'_p sont diminuées.

A l'opposé, les écoulements élongationnels vont augmenter le seuil de percolation électrique (+ 2wt%) par à celui observé pour des composites élaborés dans le Haake. Ce décalage peut être dû, d'une part, à une forte orientation des particules de xGNP après passage au RMX® et, d'autre part, à une redispersion du réseau formé par les agrégats. Ces deux phénomènes vont ainsi diminuer la connectivité entre les particules, ce qui provoque des seuils de percolation plus élevés.

| Procédé | Matrice | Rhéologie | | Conductivité Electrique | |
|------------|---------------|-----------------------|-------|-------------------------|-------|
| | | Φ_{perc} | A_f | Φ_{perc} | A_f |
| Haake (P0) | PP(2) | 0.0295 (~ 6.9 wt%) | 15 | 0.035 (~ 8 wt%) | 13 |
| | PP(2)/PP-g-MA | 0.0299 (~ 7 wt%) | 15 | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 |
| RMX® (P1) | PP(2) | 0.027 (~ 6.3 wt%) | 16 | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 |
| | PP(2)/PP-g-MA | - | - | 0.043 (~ 10 wt%) | 11 |

Tableau 27 : Influence du procédé sur les seuils de percolation rhéologique et électrique (Φ_{perc}) et les facteurs de forme (A_f) pour des mélanges PP(2)/xGNP et PP(2)/PP-g-MA/xGNP.

7. Localisation de la charge xGNP dans une matrice co-continue

Le but de cette dernière étude consiste à observer la localisation du xGNP lors de son incorporation dans un mélange PP(2)/EPDM présentant une morphologie co-continue. Afin de mettre en évidence un phénomène de migration possible de la charge d'une phase à l'autre, les mélanges présentés ci-après ont été réalisés à partir d'un master-batch PP(2)/xGNP 15wt% élaboré au Haake selon la procédure P0. Nous rappelons que ce mélange étudié précédemment possède initialement un comportement semi-conducteur ($\sigma = 7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$).

7.1. Mise en œuvre du système ternaire PP/EPDM/xGNP

Afin d'obtenir un système présentant une morphologie co-continue, le master-batch PP(2)/xGNP 15 wt% est redilué dans de l'EPDM afin d'obtenir un système ternaire PP(2)/EPDM/xGNP 25.5/70/4.5. Cette étape de mélange est réalisée successivement :

- dans le Haake Rheomix 600 selon une procédure identique à celle utilisée pour la mise en œuvre de mélanges biphasiques PP(2)/EPDM 30/70 ($T = 190^\circ\text{C}$, $v = 50 \text{ rpm}$, $t = 8 \text{ min}$)
- dans le RMX[®] selon une procédure développée dans le chapitre 3 ($L/D = 7$, $v = 30 \text{ mm/s}$, $n = 4 \times 5$)

Les mélanges réalisés sont compressés à 200°C afin d'être caractérisés en conductivité électrique. Des extractions sélectives de la phase EPDM à l'aide de THF sont également réalisées afin d'évaluer les pourcentages de continuité de la phase EPDM.

7.2. Détermination de l'indice de continuité et de la conductivité électrique du système ternaire PP/EPDM/xGNP

Les indices de continuité de la phase EPDM extraite ainsi que les valeurs moyennes de conductivité électrique obtenues sont reportées dans le Tableau 28.

Tout d'abord, à l'issue des essais d'extraction de la phase EPDM, nous avons constaté l'absence de coloration noire dans la solution de THF contenant l'EPDM extrait, ce qui indique l'absence de xGNP dans la phase EPDM. Lors de l'élaboration du système ternaire, le xGNP initialement présent dans la phase PP ne migre pas vers la phase EPDM.

De plus, les valeurs obtenues pour les indices de continuité sont très proches de 100%, ce qui signifie que la totalité de la phase EPDM a pu être extraite. Aucun délitement de l'échantillon n'est observé, ce qui permet d'affirmer que la phase PP est également 100% continue. La morphologie du système ternaire PP(2)/EPDM/xGNP est donc bien une morphologie co-continue. Ce résultat est important car il indique que la morphologie de la phase PP chargée et initialement conductrice est présente sous la forme d'un réseau interpénétré tridimensionnel favorable à l'établissement d'un chemin de percolation électrique [155,156].

Cependant les mesures de conductivité électriques réalisées montrent clairement un comportement isolant du système ternaire PP(2)/EPDM/xGNP 25.5/70/4.5 avec une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-8} S/cm, indépendamment du procédé de mise en œuvre choisi.

| Procédé de mise en œuvre | Continuité de la phase EPDM (%) | σ (S/cm) |
|--------------------------|---------------------------------|-----------------|
| Haake Rheomix 600 | 97.4 | $\sim 10^{-8}$ |
| RMX® (L/D=7) | 99.7 | $\sim 10^{-8}$ |

Tableau 28 : Pourcentage de continuité de la phase EPDM et mesures de conductivité électrique obtenues pour un système ternaire PP(2)/EPDM/xGNP 25.5/70/4.5 réalisé au Haake Rheomix 600 et au RMX® (L/D=7).

7.3. Morphologies des systèmes ternaires PP/EPDM/xGNP

Afin d'identifier la cause de cette absence de conductivité électrique, des observations MEB visibles en Figure 168 ont été effectuées sur le système ternaire PP(2)/EPDM/xGNP 25.5/70/4.5 réalisé au RMX®. D'une part les morphologies obtenues montrent clairement l'existence d'une morphologie co-continue, ce qui est a priori favorable à l'établissement d'un chemin de percolation et conforme aux indices de continuité de la phase EPDM mesurés. D'autre part, nous pouvons clairement observer une agrégation importante des tactoïdes de xGNP dont la taille située entre 10 et 30 μm est nettement supérieure au diamètre moyen initial de la charge ($\sim 5 \mu\text{m}$).

La dimension des agrégats de xGNP est donc largement supérieure à celle des domaines de phases d'un mélange présentant une morphologie co-continue (~ 1 à $2 \mu\text{m}$). Les particules de xGNP se retrouvent donc « emprisonnées » par le maillage tridimensionnel formé par la structure continue de PP plutôt que localisées préférentiellement au sein d'une phase et/ou à l'interface entre les deux phases. Cette charge agrégée et emprisonnée au sein du réseau formé par la matrice PP permet d'expliquer l'absence de particules lors de l'extraction de la phase EPDM. De plus, la dispersion de la charge à travers tout le volume du matériau (concentration réelle = 4.5 wt%) ainsi que l'agrégation importante des particules observées empêchent l'établissement d'un réseau de particules interconnectées, permettant ainsi d'expliquer le caractère isolant de ce matériau.

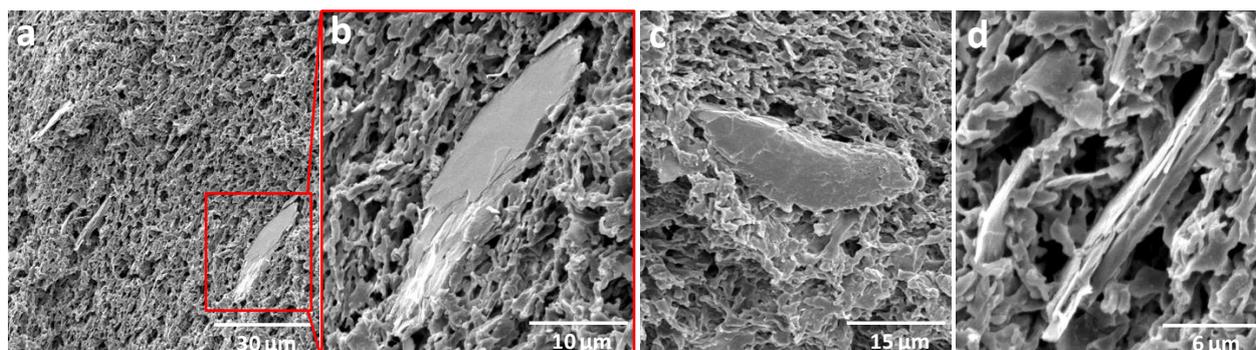


Figure 168 : Morphologies MEB obtenues après extraction sélective de la phase EPDM au THF de mélanges ternaires PP(2)/EPDM/xGNP 25.5/70/4.5 réalisés au RMX® (L/D=7, $v=30 \text{ mm/s}$, $n=4 \times 5$)

CONCLUSIONS

La dispersion d'une charge graphitique lamellaire (xGNP) a été réalisée dans une matrice PP seule et dans un mélange PP/PP-*g*-MA à l'état fondu dans un mélangeur interne (Haake Rheomix 600).

La caractérisation structurale de la charge par MEB a permis de mettre en évidence une structure multi-échelle de la charge constituée de particules primaires de GNP d'environ 5 μm de diamètre contenant une vingtaine de feuillets empilés de graphène. La distance inter-feuillet mesurée par DRX est caractéristique d'une structure graphitique et est de 3.36 Å. Initialement, la charge se retrouve sous forme d'amas de particules plus ou moins agrégées dont la dimension est comprise entre 10 et 100 μm .

Une étude rhéologique des systèmes chargés a permis d'évaluer l'impact de l'ajout de xGNP sur les propriétés viscoélastiques à basse fréquence. Une augmentation progressive du module élastique à basse fréquence ainsi que l'apparition d'un plateau caractéristique est observé avec l'augmentation de la concentration en xGNP. Le seuil de percolation rhéologique a été évalué pour une concentration de xGNP situé autour de 7 wt%. Celui-ci n'est pas significativement influencé par la présence de PP-*g*-MA. Un facteur de forme moyen A_f égal à 15 a été déterminé et l'évaluation de la microstructure du réseau de xGNP formé au-delà du seuil de percolation a pu être envisagée à l'aide du modèle de Shih. Les résultats ont montré que les tactoïdes de GNP dispersés par voie fondu présentaient une agrégation locale importante. Une diminution du seuil de percolation rhéologique (- 0.5 wt%) après passage au RMX® a été mise en évidence. Cette dernière peut être attribuée à une meilleure redispersion des agrégats formés.

L'analyse de la microstructure des matériaux formés a montré l'absence d'intercalation/exfoliation des tactoïdes de xGNP lors de leur élaboration par voie fondu, quelle que soit la matrice utilisée, conduisant à une structure de type micro-composite. Cette absence d'intercalation peut s'expliquer par la distance inter-feuillet particulièrement faible du xGNP ($d = 0.336 \text{ nm}$) comparée à d'autres charges lamellaires de type GO ($d = 0.74 \text{ nm}$) et montmorillonite modifiée ($d = 2.51 \text{ nm}$). La migration de macromolécules par reptation à travers cet espace interfoliaire est ainsi sévèrement limitée. Ces résultats couplés aux mesures de DSC ont également confirmé le rôle d'agent nucléant joué par le xGNP et son impact sur la cristallisation du polypropylène.

L'impact de la présence de xGNP sur les propriétés mécaniques a également été investigué. Un renforcement du matériau lié à la présence de xGNP a été observé. Toutefois ce renforcement est plus significatif pour les faibles taux de xGNP (1 - 3 wt%) et est contrebalancé par une perte de la déformation plastique du matériau. Au-delà d'une concentration critique évaluée autour de 3 wt%, le renforcement est limité par la moins bonne dispersion des tactoïdes de xGNP.

L'étude des propriétés électriques des matériaux composites formés a permis d'établir un seuil de percolation électrique autour de 8 wt%, ce qui est cohérent avec le seuil de percolation rhéologique obtenu (~ 7 wt%).

Plus particulièrement, l'impact des écoulements élongationnels sur la conductivité électrique ont permis de mettre en avant deux phénomènes intéressants :

- un décalage du seuil de percolation électrique vers les plus forts taux de charge est observé pour un matériau ayant subi des écoulements élongationnels au RMX®. Ce phénomène peut s'expliquer par l'efficacité dispersive de ces écoulements qui vont diminuer l'agrégation et orienter préférentiellement les charges. Ceci va diminuer la connectivité des charges et donc retarder l'établissement d'un réseau conducteur.
- des valeurs de conductivité électrique plus importantes ont été obtenues après passage dans le RMX®, ce qui peut être interprété par l'établissement d'un réseau de particules plus dense au-delà du seuil de percolation, i.e. moins agrégé localement.

Enfin, la dispersion de xGNP dans une matrice PP/EPDM présentant une morphologie co-continue a été effectuée. La taille des particules de xGNP observés (~ 10 - 20 µm) est largement supérieure à celle des domaines de phases d'un mélange présentant une morphologie co-continue (~ 1 à 2 µm), ce qui empêche clairement leur localisation à l'interface de ces domaines.

L'absence d'intercalation/exfoliation à l'échelle de la particule primaire ainsi que l'agrégation importante des charges entre elles permettent d'expliquer les taux de charge relativement élevés (~ 7 - 10 wt%) nécessaires à l'obtention des seuils de percolation rhéologique et électrique des composites réalisés. A partir d'un empilement de plus de 10 - 15 feuillets, la charge commence à avoir une structure proche du graphite pur. Cette structure multi-feuillet initiale constitue la principale limite des charges de type GNP.

L'apport des écoulements élongationnels semble limiter la connectivité des particules de xGNP entre elles, ce qui se traduit logiquement par des seuils de percolation plus élevés. Un compromis doit donc être trouvé afin d'élaborer des matériaux multifonctionnels performants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science*, **306(5296)**, 666 (2004).
2. H.-B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.-W. Wang, Z.-H. Lu, G.-Y. Ji, and Z.-Z. Yu, *Polymer*, **51(5)**, 1191 (2010).
3. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.B.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, *Nature*, **442(7100)**, 282 (2006).
4. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature*, **438(7065)**, 197 (2005).
5. A.K. Geim and K.S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6(3)**, 183 (2007).
6. M. Eizenberg and J.M. Blakely, *Surf. Sci.*, **82(1)**, 228 (1979).
7. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321(5887)**, 385 (2008).
8. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C.N. Lau, *Nano Lett.*, **8(3)**, 902 (2008).
9. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer, *Solid State Commun.*, **146(9-10)**, 351 (2008).
10. X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E.Y. Andrei, *Nat Nano*, **3(8)**, (2008).
11. Y.B. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438(7065)**, 201 (2005).
12. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R.S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8(10)**, 3498 (2008).
13. J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, and P.L. McEuen, *Science*, **315(5811)**, 490 (2007).
14. H. Kim, A.A. Abdala, and C.W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
15. J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, *Polymer*, **52(1)**, 5 (2011).
16. X. Wang, H. You, F. Liu, M. Li, L. Wan, S. Li, Q. Li, Y. Xu, R. Tian, Z. Yu, D. Xiang, and J. Cheng, *Chem. Vap. Deposition*, **15(1-3)**, 53 (2009).
17. Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, and K.P. Loh, *Appl. Phys. Lett.*, **95(6)**, 63302 (2009).
18. E. Dervishi, Z. Li, F. Watanabe, A. Biswas, Y. Xu, A.R. Biris, V. Saini, and A.S. Biris, *Chem. Commun.*, **(27)**, 4061 (2009).
19. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, and R.S. Ruoff, *Science*, **324(5932)**, 1312 (2009).
20. N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, and S. Xu, *Carbon*, **48(1)**, 255 (2009).
21. K. Soumen, V.K. Naveen, B.N. Ashok, P.L. Niranjana, M. Ratikant, V.G. Sathe, S.V. Bhoraskar, and A.K. Das, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42(11)**, 115201 (2009).
22. P.W. Sutter, J.-I. Flege, and E.A. Sutter, *Nature Mater.*, **7(5)**, 406 (2008).
23. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C.c. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, and W.A. de Heer, *Science*, **312(5777)**, 1191 (2006).
24. C. Berger, Z.M. Song, T.B. Li, X.B. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z.T. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, and W.A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
25. L.J. Zhi and K. Mullen, *J. Mater. Chem.*, **18(13)**, 1472 (2008).
26. L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, and H. Dai, *Nat Nano*, **5(5)**, 321 (2011).
27. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Nature*, **458(7240)**, 877 (2009).
28. A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48(36)**, 6594 (2009).
29. W. Zhang, J. Cui, C.-A. Tao, Y. Wu, Z. Li, L. Ma, Y. Wen, and G. Li, *Angew. Chem.*, **121(32)**, 5978 (2009).
30. R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, *Phys. Rev. B.*, **69(15)**, 5406 (2004).
31. D. Cho, S. Lee, G. Yang, H. Fukushima, and L.T. Drzal, *Macromol. Mater. Eng.*, **290(3)**, 179 (2005).
32. L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn, and R.B. Kaner, *J. Mater. Chem.*, **15(9)**, (2005).
33. K.E. Carr, *Carbon*, **8(2)**, 155 (1970).
34. G. Chen, D. Wu, W. Weng, and C. Wu, *Carbon*, **41(3)**, 619 (2003).
35. L.R. Bunnell, U.S. Patent, 5,186,919 (1993).
36. H. Fukushima, Ph. D Thesis, Michigan State University (2003)
37. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L.T. Drzal, *Compos. Sci. Technol.*, **67(10)**, 2045 (2007).
38. B. Jang and A. Zhamu, *J. Mater. Sci.*, **43(15)**, (2008).
39. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L.T. Drzal, *Carbon*, **45(7)**, 1446 (2007).
40. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L.T. Drzal, *Composites Part A*, **38(7)**, 1675 (2007).
41. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, H. Miyagawa, and L.T. Drzal, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1796 (2007).
42. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39(1)**, 228.
43. S. Park and R.S. Ruoff, *Nature nanotechnology*, **4(4)**, 217 (2009).
44. M. Mermoux, Y. Chabre, and A. Rousseau, *Carbon*, **29(3)**, 469 (1991).

45. H.Y. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, **287(1-2)**, 53 (1998).
46. A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102(23)**, 4477 (1998).
47. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dekany, *Chem. Mater.*, **18(11)**, 2740 (2006).
48. W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, and R.S. Ruoff, *Science*, **321(5897)**, 1815 (2008).
49. H.-K. Jeong, Y.P. Lee, R.J.W.E. Lahaye, M.-H. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.-W. Yang, C.Y. Park, R.S. Ruoff, and Y.H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(4)**, 1362 (2008).
50. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, and P.M. Ajayan, *Nature Chem.*, **1(5)**, 403 (2009).
51. D.W. Boukhvalov and M.I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(32)**, 10697 (2008).
52. R.J.W.E. Lahaye, H.K. Jeong, C.Y. Park, and Y.H. Lee, *Phys. Rev. B.*, **79(12)**, 5435 (2009).
53. J.T. Paci, T. Belytschko, and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. C*, **111(49)**, 18099 (2007).
54. W. Zhang, V. Carravetta, Z. Li, Y. Luo, and J. Yang, *J. Chem. Phys.*, **131(24)**, 4505 (2009).
55. S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.B.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16(2)**, 155 (2006).
56. I. Jung, M. Pelton, R. Piner, D.A. Dikin, S. Stankovich, S. Watcharotone, M. Hausner, and R.S. Ruoff, *Nano Lett.*, **7(12)**, 3569 (2007).
57. Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, and B. Shao, *Carbon*, **48(5)**, 1686 (2010).
58. Y. Han and Y. Lu, *Compos. Sci. Technol.*, **69(7-8)**, 1231 (2009).
59. J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J.M.D. Tascon, *Langmuir*, **24(19)**, (2008).
60. S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, *Carbon*, **44(15)**, 3342 (2006).
61. S. Niyogi, E. Bekyarova, M.E. Itkis, J.L. McWilliams, M.A. Hamon, and R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **128(24)**, 7720 (2006).
62. S. Wang, P.-J. Chia, L.-L. Chua, L.-H. Zhao, R.-Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R.G.S. Goh, R.H. Friend, A.T.S. Wee, and P.K.H. Ho, *Adv. Mater.*, **20(18)**, (2008).
63. H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and A. Ivaska, *J. Mater. Chem.*, **19(26)**, 4632 (2009).
64. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, and G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(18)**, 5865 (2008).
65. S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, *Chem. Mater.*, **20(21)**, 6592 (2008).
66. X. Qi, K.-Y. Pu, X. Zhou, H. Li, B. Liu, F. Boey, W. Huang, and H. Zhang, *Small*, **6(5)**, 663 (2010).
67. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, *Carbon*, **45(7)**, 1558 (2007).
68. J. Che, L. Shen, and Y. Xiao, *J. Mater. Chem.*, **20(9)**, 1722 (2010).
69. B.-S. Kong, H.-W. Yoo, and H.-T. Jung, *Langmuir*, **25(18)**, 11008 (2009).
70. J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D.V. Kosynkin, W.-F. Hwang, and J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(48)**, 16201 (2008).
71. V.C. Tung, M.J. Allen, Y. Yang, and R.B. Kaner, *Nature Nanotech.*, **4(1)**, 25 (2009).
72. G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **112(22)**, 8192 (2008).
73. R. Muszynski, B. Seger, and P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **112(14)**, 5263 (2008).
74. Y. Si and E.T. Samulski, *Nano Lett.*, **8(6)**, 1679 (2008).
75. G. Williams, B. Seger, and P.V. Kamat, *ACS Nano*, **2(7)**, 1487 (2008).
76. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.*, **19(38)**, 7098 (2009).
77. R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, D.H. Adamson, and A.A. Abdala, W.O. Patent, 2007/047084 (2007).
78. M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, and I.A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19(18)**, 4396 (2007).
79. H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, and I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110(17)**, 8535 (2006).
80. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60(2)**, 309 (1938).
81. Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner, and R.S. Ruoff, *Carbon*, **48(7)**, 2118 (2010).
82. P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **30(4-5)**, 316 (2009).
83. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme, and L.C. Brinson, *Nature Nanotech.*, **3(6)**, 327 (2008).
84. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng., R*, **28(1-2)**, 1 (2000).
85. M. Moniruzzaman and K.I. Winey, *Macromolecules*, **39(16)**, 5194 (2006).
86. Y. Matsuo, K. Tahara, and Y. Sugie, *Carbon*, **35(1)**, 113 (1997).
87. M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, *Carbon*, **42(14)**, 2929 (2004).
88. B. Das, K.E. Prasad, U. Ramamurty, and C.N.R. Rao, *Nanotechnology*, **20(12)**, 5705 (2009).
89. X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, *Macromolecules*, **43(5)**, 2357 (2010).

90. X. Yang, L. Li, S. Shang, and X. Tao, *Polymer*, **51(15)**, 3431 (2010).
91. H. Kim, Y. Miura, and C.W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22(11)**, 3441 (2010).
92. J. Liang, Y. Xu, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, F. Li, T. Guo, and Y. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **113(22)**, 9921 (2009).
93. A.L. Higginbotham, J.R. Lomeda, A.B. Morgan, and J.M. Tour, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1(10)**, 2256 (2009).
94. P. Liu, K. Gong, P. Xiao, and M. Xiao, *J. Mater. Chem.*, **10(4)**, 933 (2000).
95. J.Y. Jang, M.S. Kim, H.M. Jeong, and C.M. Shin, *Compos. Sci. Technol.*, **69(2)**, 186 (2009).
96. S. Wang, M. Tambraparni, J. Qiu, J. Tipton, and D. Dean, *Macromolecules*, **42(14)**, 5251 (2009).
97. Y.R. Lee, A.V. Raghunath, H.M. Jeong, and B.K. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **210(15)**, 1247 (2009).
98. R. Verdejo, F. Barroso-Bujans, M.A. Rodriguez-Perez, J. Antonio de Saja, and M.A. Lopez-Manchado, *J. Mater. Chem.*, **18(19)**, 2221 (2008).
99. Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, and H. Zhao, *Langmuir*, **25(19)**, 11808 (2009).
100. H.J. Salavagione, G. Martínez, and G. Ellis, *Macromol. Rapid Commun.*, **32(22)**, 1771 (2011).
101. D.R. Paul and L.M. Robeson, *Polymer*, **49(15)**, 3187 (2008).
102. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28(11)**, 1539 (2003).
103. S. Kim, I. Do, and L.T. Drzal, *Macromol. Mater. Eng.*, **294(3)**, 196 (2009).
104. X. Jiang and L.T. Drzal, *Polym. Compos.*, **31(6)**, 1091 (2009).
105. X. Jiang and L.T. Drzal, *Polym. Compos.*, **33(4)**, 636 (2012).
106. S. Kim, I. Do, and L.T. Drzal, *Polym. Compos.*, **31(5)**, 755 (2010).
107. S. Kim and L.T. Drzal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93(1)**, 136 (2009).
108. S. Kim, J. Seo, and L.T. Drzal, *Composites Part A*, **41(5)**, 581 (2010).
109. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, and L.T. Drzal, *J. Mater. Sci.*, **43(8)**, 2895 (2008).
110. H. Kim and C.W. Macosko, *Polymer*, **50(15)**, 3797 (2009).
111. H. Kim and C.W. Macosko, *Macromolecules*, **41(9)**, 3317 (2008).
112. R.K. Prud'homme, B. Ozbas, I.A. Aksay, R.A. Register, and D.H. Adamson, World Patent, WO 2008/045,778 A1 (2008).
113. K. Wakabayashi, C. Pierre, D.A. Dikin, R.S. Ruoff, T. Ramanathan, L.C. Brinson, and J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **41(6)**, 1905 (2008).
114. K. Wakabayashi, P.J. Brunner, J. Masuda, S.A. Hewlett, and J.M. Torkelson, *Polymer*, **51(23)**, 5525 (2010).
115. L.F. Drummy, Y.C. Wang, R. Schoenmakers, K. May, M. Jackson, H. Koerner, B.L. Farmer, B. Mauryama, and R.A. Vaia, *Macromolecules*, **41(6)**, 2135 (2008).
116. W. Kai, Y. Hirota, L. Hua, and Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107(3)**, 1395 (2008).
117. X. Fu and S. Qutubuddin, *Polymer*, **42(2)**, 807 (2001).
118. M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, and P. Varadan, *Macromolecules*, **34(6)**, 1864 (2001).
119. R. Wagener and T.J.G. Reisinger, *Polymer*, **44(24)**, 7513 (2003).
120. P. Cassagnau, *Polymer*, **49(9)**, (2008).
121. J. Vermant, S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, and C.W. Macosko, *J. Rheol.*, **51(3)**, 429 (2007).
122. R.B.K. Wong and J. Lelievre, *Rheol. Acta*, **20(3)**, 299 (1981).
123. H. Kanai, R.C. Navarrete, C.W. Macosko, and L.E. Scriven, *Rheol. Acta*, **31(4)**, 333 (1992).
124. A. Zosel, *Rheol. Acta*, **21(1)**, 72 (1982).
125. A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, and J.F. Maraiché, *Phys. Rev. B.*, **53(10)**, 6209 (1996).
126. J. Ren, A.S. Silva, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, **33(10)**, 3739 (2000).
127. V.K.S. Shante and S. Kirkpatrick, *Advances in Physics*, **20(85)**, 325 (1971).
128. F. Du, R.C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *Macromolecules*, **37(24)**, 9048 (2004).
129. C.J. Rueb and C.F. Zukoski, *J. Rheol.*, **41(2)**, 197 (1997).
130. W.-H. Shih, W.Y. Shih, S.-I. Kim, J. Liu, and I.A. Aksay, *Phys. Rev. A.*, **42(8)**, 4772 (1990).
131. A.R. Payne, *Reinforcement of Elastomers*, Interscience, New York (1965).
132. A. Durmus, A. Kasgoz, and C.W. Macosko, *Polymer*, **48(15)**, 4492 (2007).
133. S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E.A. Grulke, and K.B. Migler, *Nat Mater*, **3(8)**, 564 (2004).
134. R. Krishnamoorti and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30(14)**, 4097 (1997).
135. J. Ren, B.F. Casanueva, C.A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, **36(11)**, 4188 (2003).
136. Y.A. Balogun and R.C. Buchanan, *Compos. Sci. Technol.*, **70(6)**, 892 (2010).
137. E.J. Garboczi, K.A. Snyder, J.F. Douglas, and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. E*, **52(1)**, 819 (1995).
138. S.H. Munson-McGee, *Phys. Rev. B.*, **43(4)**, 3331 (1991).

139. I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **52(17)**, 1465 (1984).
140. R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *Chem. Phys. Lett.*, **330(3-4)**, 219 (2000).
141. C. Gomez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **8(7)**, 2045 (2008).
142. M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, and N. Koratkar, *ACS Nano*, **3(12)**, 3884 (2009).
143. T. Ramanathan, S. Stankovich, D.A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S.T. Nguyen, and L.C. Brinson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45(15)**, 2097 (2007).
144. S. Kim and L.T. Drzal, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **23(12)**, 1623 (2009).
145. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21(5)**, 571 (1973).
146. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **19(14)**, 2297 (2009).
147. X. Yang, Y. Tu, L. Li, S. Shang, and X.-m. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2(6)**, 1707 (2010).
148. T.D. Fornes and D.R. Paul, *Polymer*, **44(17)**, 4993 (2003).
149. H. Fukushima, L. T Drzal, B.P. Rook, and M.J. Rich, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **85(1)**, 235 (2006).
150. M.A. Raza, A. Westwood, A. Brown, N. Hondow, and C. Stirling, *Carbon*, **49(13)**, 4269 (2011).
151. F. Berzin, B. Vergnes, and L. Delamare, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80(8)**, (2001).
152. W. Lertwimolnun and B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.*, **46(3)**, 314 (2006).
153. W. Lertwimolnun and B. Vergnes, *Polymer*, **46(10)**, 3462 (2005).
154. L. Wang, J. Hong, and G. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **50(11)**, 2176 (2010).
155. F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jerome, R. Deltour, F. Brouers, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **28(5)**, 1559 (1995).
156. F. Gubbels, R. Jerome, P. Teyssie, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parente, and J.L. Bredas, *Macromolecules*, **27(7)**, 1972 (1994).
157. E.H. Kerner, *Proc. Phys. Soc. Sec. B*, **69(8)**, 808 (1956).
158. I.M. Krieger and T.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3(1)**, 137 (1959).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier et de mettre en avant l'intérêt d'un nouveau procédé de transformation des matériaux polymères : le RMX[®]. De par sa conception novatrice, ce mélangeur permet de s'affranchir de certaines contraintes et limitations des mélangeurs existants à ce jour (volume de remplissage variable, contrôle précis des temps de séjour, prélèvement et/ou injection directe à l'issue de l'étape de mélange sans étape de transformation supplémentaire, étanchéité aux gaz et aux liquides, etc.)

Ce mélangeur se distingue principalement par la combinaison de taux de déformation en cisaillement importants localisés dans le canal de l'élément de mélange et de taux de déformation en élongation majoritaires en entrée/sortie de l'élément de mélange. Nous avons pu mettre en évidence le rôle prépondérant de la géométrie de l'élément de mélange sur la valeur de ces taux de déformation en cisaillement et en élongation ainsi que sur les auto-échauffements du matériau à transformer.

L'évaluation quantitative de l'efficacité du mélange dispersif dans le RMX[®] a été réalisée à travers l'analyse numérique de tailles de particules d'EPDM dispersées dans une matrice PP et a permis de mettre en avant deux résultats importants : l'augmentation du rapport L/D de l'élément de mélange permet d'aboutir à une dispersion fine de la phase EPDM (nodules d'EPDM de taille micronique et submicronique) pour des énergies de mélanges et des temps d'opération plus faibles par rapport à ceux rencontrés dans des mélangeurs internes. De plus, la qualité du mélange dispersif est également significativement améliorée dans le RMX[®] pour des mélanges présentant un rapport de viscosité élevé ($p > 1$) avec une taille moyenne des particules d'EPDM divisée par un facteur 4. Les taux de déformation en cisaillement/élongation élevés ainsi que la géométrie particulière de l'élément de mélange permettent d'expliquer les résultats obtenus.

L'apport des écoulements élongationnels sur l'intervalle de (co)-continuité de mélanges PP/EPDM a pu être mis en évidence par trois techniques complémentaires : l'extraction sélective de la phase EPDM au THF suivie de mesures d'indices de continuité, l'observation et l'analyse des morphologies par MEB ainsi que l'étude du comportement viscoélastique à basse fréquence ont permis de mettre en évidence une percolation de la phase EPDM décalée de 10 wt% vers les hautes concentrations. Un décalage de la borne supérieure de l'intervalle de co-continuité (~ 5 wt%) correspondante à la composition d'inversion de phase a également été observé. La présence d'une morphologie mixte pour des concentrations élevées de la phase EPDM comprenant une structure percolante ainsi que des nodules de taille submicronique permet d'expliquer ce décalage de l'intervalle de continuité. L'efficacité dispersive du RMX[®] privilégiant les mécanismes de déformation/rupture vis-à-vis de la coalescence permettent de justifier ces résultats obtenus. De plus, l'intervalle de (co)-continuité obtenu au RMX[®] (50 – 80 wt%) a également été confirmé grâce à une approche rhéologique de « gel chimique » basée sur le suivi de $\tan(\delta)$ à basse fréquence. La plupart des modèles rhéologiques existants et basés sur le rapport de viscosité et d'élasticité échouent dans la prédiction de l'inversion de phase de notre

système PP/EPDM élaboré au RMX[®], mettant en relief le rôle majeur joué par les conditions de mise en œuvre dans le développement complexe et la stabilité des morphologies obtenues.

Suite à cette étude, une étape de réticulation dynamique visant à conférer les propriétés élastiques finales du TPV à été réalisée à partir d'un mélange PP/EPDM présentant une morphologie co-continue. Une procédure expérimentale originale de réticulation dynamique dans le RMX[®] a été développée au cours de cette thèse. L'observation des morphologies des systèmes réticulés par MEB, MET et AFM ainsi que la détermination des taux d'insoluble ont permis de valider l'efficacité de la procédure mise en place. Les morphologies obtenues ont également permis de mettre en évidence le développement d'une morphologie complexe suite à l'étape de réticulation dynamique comprenant à la fois des zones présentant une inversion de phase ainsi que des zones où les deux phases présentent une structure continue. L'impact du procédé de mise en œuvre sur les propriétés viscoélastiques et mécaniques du TPV formé est cependant relativement modéré. Une augmentation de l'allongement maximal à la rupture de près de 20% suite à la réticulation dans le RMX[®] est cependant observé. Cela peut s'expliquer par la similitude des morphologies observées suite à l'étape réticulation dynamique dans les deux procédés ainsi que par les taux d'insoluble très élevés obtenus dans les deux cas.

Une dernière étude consistant à disperser à l'état fondu une nanocharge lamellaire et conductrice à base de graphène (xGNP) a été réalisée. La caractérisation microstructurale des composites formés par microscopie optique/électronique et diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une absence d'exfoliation des charges dispersées ainsi qu'une agrégation importante, principalement due au facteur de forme initial élevé de la charge ($D/e > 100$), à l'absence de traitement de surface (fonctionnalisation) ainsi qu'à la voie de dispersion choisie. L'ajout d'un compatibilisant (PP-g-MA) s'est avéré inefficace en ce qui concerne l'amélioration de la dispersion, ce qui indique une absence de réactivité entre les fonctions MA du compatibilisant et les fonctions polaires résiduelles présentes aux extrémités des feuillets. L'étude des propriétés viscoélastiques et électriques de mélanges-maîtres réalisés au Haake ont permis d'évaluer les seuils de percolation rhéologique et électrique (7 et 8 wt% respectivement) ainsi que les facteurs de forme A_f correspondants ($A_f \sim 15$) confirmant l'agrégation importante des particules de xGNP. L'impact des écoulements élongationnels a également été étudié et a permis de mettre en évidence une diminution du seuil de percolation rhéologique (- 0.5 wt%) probablement due à une meilleure redispersion des agrégats formés. L'augmentation du seuil de percolation électrique (+ 2 wt%) a quant à lui été attribué à la perte de connectivité des particules constituant le réseau conducteur. Un essai de dispersion de xGNP dans un système PP/EPDM présentant une morphologie co-continue a mis en évidence l'impossibilité de localiser cette charge à l'interface. Le diamètre initial élevé ($\phi = 5 \mu\text{m}$) supérieur à la dimension des domaines de phase en présence ($\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$) ainsi que l'agrégation importante observée empêchent la localisation de la charge à l'interface.

PERSPECTIVES

L'utilisation du mélangeur RMX® apparaît donc prometteuse pour la mise en œuvre de matériaux de plus en plus complexes. L'efficacité de son mélange dispersif lié à la présence d'écoulements élongationnels forts ainsi que sa conception novatrice (étanchéité, moulage direct) en font une alternative de choix pour les centres de R&D industriels et privés toujours à la recherche de solutions innovantes dans le domaine de la transformation des matières plastiques.

Néanmoins, conceptuellement, ce mélangeur reste limité jusqu'à ce jour à des applications de type « batch ». Une perspective proche de développement de ce mélangeur va consister à alimenter une unité en *continu* par le biais d'une extrudeuse relié au canal d'alimentation. Dans ce cas, le volume total de la matière dans le mélangeur est maintenu constant en imposant un déplacement constant des pistons, ce qui permet d'obtenir un débit de sortie constant au cours du temps et égal au débit d'entrée (Figure 169a). L'utilisation d'une extrudeuse permettrait également d'incorporer directement ou de manière séquentielle les différents composés (charges, plastifiant, système de réticulation) d'une formulation.

De par son caractère étanche, ce mélangeur pourrait également être appliqué au développement de mélanges réactifs. Une unité de dévolatilisation serait également nécessaire afin d'évacuer les sous-produits liés à la réaction.

L'adaptation à plus grande échelle de ce concept serait envisageable en adaptant plusieurs unités reliées en série (mode de fonctionnement continu), chaque unité se comportant comme un réacteur chimique continu parfaitement agité (Figure 169b).

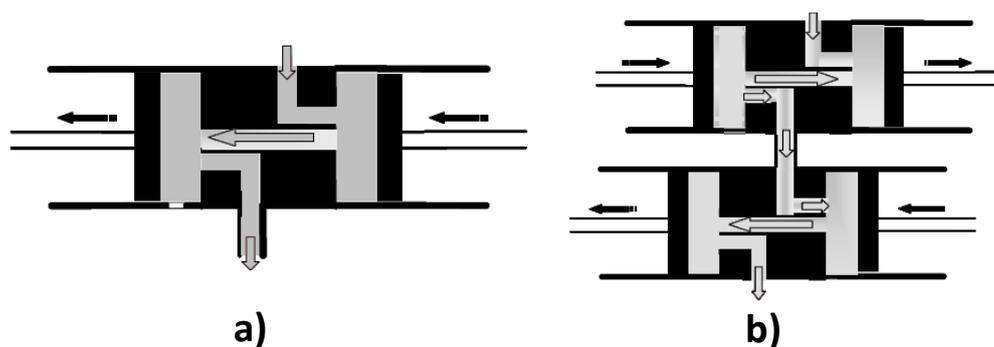


Figure 169 : Description schématique des différents modes de fonctionnement envisagés pour le RMX® : a) une seule unité en mode continu, b) plusieurs unités associées en série et en mode continu.

Annexe : Modélisation des échanges thermiques dans le RMX®

1) Données de départ

Le système d'étude est une des chambres du mélangeur schématisée en Figure 170. On considère un polymère ($\rho = 905 \text{ kg.m}^{-3}$, $C_{p,\text{poly}} = 1700 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à l'état fondu ayant une température T_p , que l'on souhaite déterminer à travers cette modélisation thermique. La chambre est un cylindre en acier ayant un rayon interne R_i et un rayon externe R_e de 16 et 20 cm, respectivement. La capacité calorifique de l'acier $C_{p,m}$ est de $460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les conductivités thermiques du polymère λ_p et de l'acier λ_m sont de 0.22 et $26 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement. T_{mi} , T_{me} et T_{air} sont les températures du cylindre métallique au niveau de la paroi interne (au contact avec le polymère), au niveau de la paroi externe et la température de l'air ambiant.

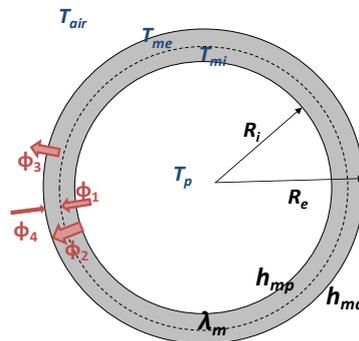


Figure 170 : Schéma (vue de coupe) d'une chambre de mélange du RMX®.

2) Description et relations entre les différents flux thermiques

Φ_1 représente le flux de chaleur entre le polymère et la paroi interne de la chambre. La conductivité thermique du polymère étant très faible, ce flux s'effectue essentiellement par convection. Ce dernier s'exprime par :

$$\Phi_1 = h_{mp} \cdot S_i \cdot (T_p - T_{mi}) \quad (1)$$

où : h_{mp} est le coefficient convectif entre le polymère et le métal ($h_{mp} \approx 20 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ [4])

S_i est la surface de contact métal-polymère

Φ_2 est le flux de chaleur au sein de l'acier. Il s'agit ici d'un phénomène de conduction au sein d'une paroi cylindrique qui peut s'exprimer par la relation :

$$\Phi_2 = \frac{\lambda_m \cdot 2\pi L}{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \cdot (T_{mi} - T_{me}) \quad (2)$$

Φ_3 correspond au flux de chaleur entre la paroi externe de la chambre et l'air. Il s'agit d'un transfert de chaleur par convection naturelle et définit par :

$$\Phi_3 = h_{ma} \cdot S_e \cdot (T_{me} - T_{air}) \quad (3)$$

où : h_{ma} est le coefficient convectif entre le métal et l'air

S_e est la surface externe de la chambre cylindrique au contact avec l'air

h_{ma} s'obtient à partir de nombres adimensionnels. Généralement il peut être obtenu à partir du nombre de Nusselt :

$$Nu = \frac{hD}{\lambda} \quad (4)$$

où : D est le diamètre externe du cylindre en contact avec l'air

λ est le coefficient de conductivité thermique de l'air ($\lambda_{air} = 0.0262 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Nous considérons un phénomène de convection naturelle le long d'une plaque verticale (en régime laminaire), ce qui nous permet d'exprimer le nombre de Nusselt à partir des corrélations suivantes :

- si $10^4 < Gr.Pr < 10^9$, alors $Nu = 0.59 \times (Gr.Pr)^{1/4}$
- si $10^9 < Gr.Pr < 10^{13}$, alors $Nu = 0.13 \times (Gr.Pr)^{1/3}$

Gr et Pr sont les nombres de Grashof et de Prandtl, respectivement :

$$Gr = \frac{\rho^2 \cdot g \cdot \alpha \cdot (T_e - T_{air}) \cdot D^3}{\mu^2} \quad (5)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (6)$$

où : ρ est la masse volumique de l'air (en kg/m^3)

g est l'accélération de la pesanteur (en m/s^2)

α est le coefficient de dilatation volumique de l'air (en K^{-1})

μ est la viscosité dynamique de l'air (en Pa.s)

Après calcul, nous obtenons un ordre de grandeur pour le produit $Gr.Pr$ de 10^6 , ce qui nous permet de déterminer Nu au moyen de la première corrélation. La valeur de h_{ma} obtenue est de $11 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Φ_4 correspond au flux de chaleur apporté par le collier chauffant. Son expression correspond donc à une puissance thermique fournie au système afin de réguler la température de la chambre autour de sa température de consigne ($T=200^\circ\text{C}$). Ce flux est donc intermittent et difficile à modéliser. Cependant, la relation suivante est toujours vraie :

$$\Phi_3 = \Phi_2 + \Phi_4 \quad (7)$$

On va donc distinguer deux cas :

Cas 1 : $\Phi_4 > 0$

Cas 2 : $\Phi_4 = 0$ (plus de chauffe)

Par additivité des températures, on obtient une expression de la forme :

$$\left(\frac{1}{h_{mp} \cdot S_i} + \frac{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}{\lambda_m \cdot 2\pi L} + \frac{1}{h_{ma} \cdot S_e} \right) \cdot \Phi = T_p - T_{air} \quad (8)$$

Les trois termes entre parenthèses correspondent aux résistances thermiques du système :

$$R_1 = \frac{1}{h_{mp} \cdot S_i}, R_2 = \frac{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}{\lambda_m \cdot 2\pi L}, R_3 = \frac{1}{h_{ma} \cdot S_e} \quad (9)$$

$$R_{Totale} = R_1 + R_2 + R_3 \quad (10)$$

La résistance thermique totale a pour valeur **8.02** K.W⁻¹.

3) Expression de l'équation de la chaleur

D'après le premier principe de la thermodynamique, on a :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (11)$$

où : **dW/dt** est la puissance mécanique apportée au système.

dQ/dt est la quantité de chaleur généralement perdue par le système par conduction et/ou convection.

dU/dt est la puissance interne du système

Après simplification, on obtient :

$$m \cdot C_p \cdot \frac{\Delta T_p}{\Delta t} = P_{RMX} - \Phi \quad (12)$$

où : **P_{RMX}** représente la puissance mécanique liée au déplacement des pistons.

Cette puissance mécanique dans le RMX® peut être remplacé par :

$$P_{RMX} = \Delta P \cdot Q \quad (13)$$

où : **ΔP** est la différence de pression (en Pa) entre l'amont et l'aval mesurée par le capteur de pression (cette dernière dépend fortement de la géométrie L/D de l'élément de mélange)

Q est le débit imposé (en m³.s⁻¹)

La variation de pression mesurée est directement reliée à la variation de viscosité au cours du mélange. Cette variation de viscosité suit un comportement de type arrhénien, on peut donc écrire :

$$\Delta P_i = \Delta P_0 \cdot \exp\left(\frac{n \cdot E_a}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (14)$$

où : **n** est l'indice d'écoulement pour le PP considéré ($n = 0.46$)

E_a correspond à l'énergie d'activation de l'écoulement ($E_a = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

On exprime ensuite l'équation (12) sous forme itérative :

$$\frac{T_{P_{i+1}} - T_{P_i}}{\Delta t} = \frac{\Delta P_i \cdot Q}{m \cdot C_{p_p}} - \frac{\Phi_i}{m \cdot C_{p_p}} \quad (15)$$

et donc :

$$T_{P_{i+1}} = T_{P_i} + \frac{\Delta t}{m \cdot C_{p_p}} (\Delta P_i \cdot Q - \Phi_i) \quad (16)$$

4) Conditions aux limites

On impose une condition liée à la température de la paroi externe T_{me} .

A $t = 0$, T_{me} est la température de consigne du RMX®. On a donc $T_c = T_{me}(t=0) = 200^\circ\text{C}$. Au fur et à mesure du mélange, le transfert thermique lié au déplacement des pistons va participer à l'échauffement du bloc métallique (ϕ_1 et ϕ_2 augmentent et participent à l'augmentation de T_{me} . Le thermocouple situé à l'intérieur du collier chauffant détecte alors une température supérieure à la température de consigne et coupe la chauffe.

On peut donc distinguer un premier cas où $\phi_4 = 0$ et T_{me} supérieur à 200°C , alors :

$$\Phi_i = \frac{T_{P_i} - T_{air}}{R_{Totale}} \quad (17)$$

Sinon, $T_{me} \leq 200^\circ\text{C}$ et $\phi_4 > 0$ alors :

$$\Phi_i = \frac{T_{P_i} - T_{air} - R_3 \Phi_3}{R_1 + R_2} \quad (18)$$

La modélisation correspondante à l'équation (16) est représentée en Figure 171 et comparée aux données expérimentales obtenues **sans pause** pour un débit fixe $Q = 21 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les deux différences de pression initiales ΔP correspondent aux deux géométries L/D d'élément de mélange.

On constate que le modèle surévalue la température finale obtenue du polymère. Ceci peut être dû à plusieurs défauts inhérents à la conception de ce modèle :

- la capacité calorifique de l'acier constituant la chambre n'est pas prise en compte dans ce modèle
- L'évolution de la pression selon une loi d'Arrhénius surévalue également la variation réelle de pression mesurée à l'aide du capteur de pression.

De plus, on peut mentionner également que malgré la mesure dans un cône calorimètre supposé adiabatique, une variation de température peut avoir lieu entre le moment où le polymère se trouve dans la chambre et le moment où il est déchargé dans le cône puis mesuré à l'aide de la sonde. Par la suite une modélisation plus précise prenant en compte la capacité calorifique de l'acier ainsi que les temps de pause devront être effectuées afin de modéliser convenablement les auto-échauffements générés dans le RMX®.

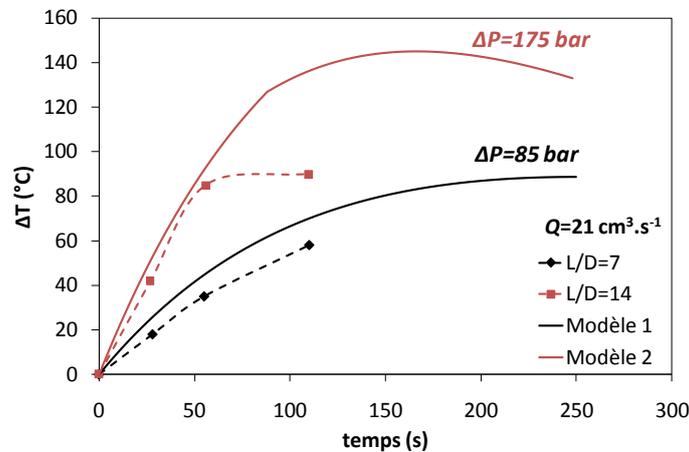


Figure 171 : Modélisation des auto-échauffements dans le RMX® (traits continus) obtenus d'après l'équation (16). Comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus (traits pointillés).

Résumé

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a consisté à mettre en avant un nouveau procédé de mélange des polymères développé au LIPHT lors de la mise en œuvre de mélanges PP/EPDM réticulés dynamiquement et chargés à base de graphène. Ce nouveau mélangeur, appelé RMX[®], se distingue de la plupart des mélangeurs existants par la présence d'écoulements élongationnels forts, la possibilité de mouler directement des éprouvettes à l'issue de l'étape de mélange ainsi qu'une étanchéité aux gaz et aux liquides. Après une optimisation des conditions opératoires de ce mélangeur, nous avons pu évaluer quantitativement l'efficacité du mélange dispersif par analyse numérique de tailles de particules d'EPDM dispersées dans une matrice PP. Le RMX[®] permet d'obtenir une dispersion fine ($\sim 1 \mu\text{m}$) pour des énergies spécifiques et des temps de mélange inférieurs aux procédés existants. Des tailles significativement réduites ont été obtenues pour des mélanges présentant un rapport de viscosité élevé ($p > 1$). Ces résultats ont été attribués à la combinaison de taux de déformation en cisaillement élevés dans le canal de l'élément de mélange avec des taux de déformation en élongation majoritaires en entrée/sortie de ce dernier. L'impact des écoulements élongationnels sur l'intervalle de (co)-continuité de mélanges PP/EPDM a ensuite été étudié. Un décalage de la percolation de la phase dispersée (EPDM) vers les hautes concentrations ainsi qu'une borne supérieure de cet intervalle plus élevée ont ainsi pu être mis en évidence à l'aide de techniques complémentaires (MEB, extraction sélective de la phase EPDM, analyse rhéologique). Une procédure originale d'élaboration de matériaux TPV dans le RMX[®] a également été réalisée. La réticulation dynamique au moyen d'une résine phénolique d'un mélange PP/EPDM présentant une morphologie co-continue a été effectuée. Des taux d'insoluble proche de 100% ainsi que les propriétés élastiques des TPV formés ont permis de confirmer l'efficacité de cette étape de réticulation dans le RMX[®]. Une dernière étude a consisté à disperser une nanocharge graphitique lamellaire et conductrice (xGNPTM) dans une matrice PP. L'analyse par diffraction des rayons X, les seuils de percolation rhéologique et électrique obtenus autour de 7 et 8 wt% respectivement ainsi qu'un facteur de forme $A_f \sim 15$ suggèrent une absence d'exfoliation ainsi qu'une agrégation importante des particules de xGNP.

Mots-clefs : Mélange de polymères, Ecoulements élongationnels, PP/EPDM, TPV, Réticulation, Graphène

Abstract

A new mixing device (RMX[®]) based on elongational flows has been developed during this work. This device has specific technical features comparing to conventional mixers such as: variable mixing volume, direct molding of samples, air and water tightness. After an optimization of processing conditions, dispersive mixing efficiency was assessed on PP/EPDM blends by numerical analysis. Very fine dispersed morphologies were obtained for lower specific mixing energy and mixing times comparing to internal mixer (Haake Rheomix 600). Significantly reduced droplet sizes have been obtained for high-viscosity ratio blends ($p > 1$). These results indicate an enhanced droplet break-up mechanism in the RMX[®] which was attributed to the combination of high shear rates inside the mixing element and important elongational flows in the convergent/divergent zones. Impact of elongational flow mixing on the (co)-continuity interval of PP/EPDM blends was investigated. An important shift ($\sim 10 \text{ wt}\%$) of the EPDM percolation threshold as well as a higher phase inversion concentration was observed. A combination of complementary techniques (SEM, selective extraction and rheological analysis) was successfully carried on in order to assess this (co)-continuity interval. Then, PP/EPDM blends with a co-continuous morphology were dynamically crosslinked in the RMX[®] using resole as a crosslinking agent. An original and specific procedure was developed for this purpose. Gel fraction close to 1 and significantly enhanced elastic properties after crosslinking confirmed the efficiency of this procedure. Finally, the dispersion of lamellar and conductive nanofillers (xGNPTM) in a polypropylene matrix was studied. Microstructural characterization by XRD and optical microscopy, rheological and electrical percolation thresholds (7 and 8 wt% of xGNP respectively) and corresponding aspect ratios ($A_f \sim 15$) have shown no evidence of exfoliation.

Key-words : Polymer blends, Elongational flow mixing, PP/EPDM, Thermoplastic vulcanizates, Crosslinking, Graphene