



HAL
open science

Mise en oeuvre et propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu de filaments à base de polypropylène chargé en nanoparticules

François Rault

► **To cite this version:**

François Rault. Mise en oeuvre et propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu de filaments à base de polypropylène chargé en nanoparticules. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2008. Français. NNT : 2008VALE0015 . tel-03009706

HAL Id: tel-03009706

<https://uphf.hal.science/tel-03009706v1>

Submitted on 17 Nov 2020

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Energétique

par

François RAULT

Ingénieur ENSAIT

**Mise en œuvre et propriétés mécaniques, thermiques et
de tenue au feu de filaments à base de polypropylène
chargé en nanoparticules.**

Soutenance prévue le 12 juin 2008 devant la Commission d'Examen

Prof. A. LERICHE
Dr. J. DUCHET
Prof. J. DEVAUX
Dr. P. RUMEAU
Prof. E. DEVAUX
Dr. M. ROCHERY

Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Remerciements

Il me tardait d'écrire ces dernières lignes, non pas parce qu'elles signifient chronologiquement la fin de la rédaction de ce manuscrit mais parce qu'il m'est enfin donné l'occasion de remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué au bon déroulement de ces travaux de thèse réalisés dans le cadre du projet de recherche NENATEX (NEw NAnostructured TEXtiles).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur Eric Devaux, Professeur des Universités à l'ENSAIT, pour m'avoir fait confiance et m'avoir laissé une si grande autonomie dans mes travaux. Je remercie Maryline Rochery, Maître de Conférences à l'ENSAIT, pour avoir supervisé cette thèse avec un regard critique et des conseils avisés. Je remercie également Christine Campagne, Maître de Conférences à l'ENSAIT, qui a accepté de s'intégrer au projet peu de temps après son commencement et pour le grand intérêt qu'elle y a porté par la suite. Je souhaite également leur exprimer ma reconnaissance pour les qualités humaines dont ils ont fait preuve. Leur bonne humeur, leur disponibilité, leur patience mais avant tout leurs encouragements sans faille ont fait que le travail en leur compagnie restera une expérience unique.

J'adresse mes remerciements à Jannick Duchet (Maître de Conférences à l'INSA de Lyon) et Jacques Devaux (Professeur à l'Université Catholique de Louvain) pour avoir accepté d'être rapporteur de cette étude, au Docteur Pascal Rumeau (coordinateur du projet NENATEX, IFTH) pour avoir accepté d'être examinateur et pour l'honneur qu'ils me font de participer au Jury. Je tiens aussi à remercier Anne Leriche, Professeur des Universités à l'UVHC pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

Le travail présenté dans ce document rassemble en fait de nombreuses études réalisées dans le cadre du projet NENATEX. Je souhaite donc vivement remercier ici les différents acteurs de ce projet. Qu'ils veuillent bien me pardonner de ne pas les citer nominativement par peur d'en oublier certains. J'aimerais également remercier la DGE puis l'ANR pour avoir supporté financièrement cette étude.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'ENSAIT et du GEMTEX, en particulier à Sabine Chlebicki, ingénieur d'étude, pour m'avoir formé aux différentes techniques de mise en œuvre et de caractérisation et surtout pour son amitié qui ont fait des longues et nombreuses séances d'extrusion et de filage des moments inoubliables. Je souhaite également remercier l'ensemble des enseignants/chercheurs du GEMTEX qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces trois années et bien au-delà. Je tiens ainsi à exprimer ma gratitude au Docteur Manuela Ferreira avec qui j'ai réalisé mon projet de DEA et qui m'a donné l'envie de poursuivre en thèse. Je remercie vivement le Docteur Stéphane Giraud pour m'avoir transmis une partie de son savoir en matière de feu et de maille ainsi que pour son incroyable riz préparé en Colombie. Néanmoins je dois reconnaître que je ne suis qu'encore un humble padawan. Je tiens à remercier également le Docteur Fabien Salaün pour les nombreuses discussions que nous avons eues. Bien que celles-ci se soient souvent soldées par une augmentation du nombre de questions de départ, ces échanges ont grandement permis de faire avancer le « schmilblick ». Je souhaite remercier les Docteurs Maryline Lewandowski et Philippe Vroman pour m'avoir laissé terminer le plus sereinement cette thèse tout en me plongeant avec eux dans le projet MEMOTI.

Outre les membres du GEMTEX et de l'ENSAIT, je souhaite remercier Christian Ré (Technicien à l'IFTH) pour les analyses réalisées sur les effluents gazeux dégagés lors d'expériences thermogravimétriques. J'adresse également mes remerciements aux Professeurs René Delobel et Serge Bourbigot pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire et m'avoir permis de réaliser des tests au feu avec l'aide de Michael Clauzel (Technicien au PERF). Un grand merci à Caroline Frederix du LSPES pour les analyses MEB.

Je remercie doublement Emilie Pleyber pour avoir, d'une part, amorcé le travail réalisé sur les nanoparticules de manganèse et d'autre part pour sa sympathie et son aide qui ont perduré lors de son passage d'étudiante de master à thésarde.

Pour continuer dans la même veine, je tiens à remercier toutes les personnes ayant séjourné plus ou moins longtemps sur la mezzanine du GEMTEX (pardon à ceux que j'oublie). Honneur à ceux qui m'ont précédé : merci à Cédric Cochrane, Bohwon Kim, Frédéric Leroux, Joseph Lo, et Samuel Solariski. Je remercie également ceux à qui je souhaite de vivre durant leur thèse autant de bons moments que j'ai pu en vivre. Merci donc entre autres à Carole Aubry, Gauthier Bedek, Gwladis Benistant, Aurélie Cayla, Mohamed Dimassi, Walid Jerbi, Audrey Manso et Julien Payen.

Remerciements

Et je finis en remerciant mes amis colombiens Fernando et Leon, rencontrés dans le cadre d'un programme d'échange universitaire (ECOSNORD) et grâce auxquels j'ai eu le plaisir de connaître à Medellin les effets de l'aguardiente.

Un grand merci au Grand Frère pour m'avoir amené à vivre une expérience unique en son genre à la recherche de l'illumination et de la compréhension !!! Une petite pensée également pour tous les galériens du train qui ont, à leur manière, animé ces trois années.

Pour finir, je souhaite remercier tous mes proches, mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien moral, et plus particulièrement Aline pour sa patience et son aide tout au long de ces trois années.

Sommaire

Remerciements..... 2

Sommaire..... 6

Glossaire 14

Introduction générale..... 18

A - Nanocomposites thermoplastiques : état de l'art.....	26
---	-----------

I - Les nanocharges.....	29
I.1 - Classification des nanocharges	29
I.2 - Les phyllosilicates.....	30
<i>I.2.1 - Présentation générale.....</i>	<i>30</i>
<i>I.2.2 - La montmorillonite.</i>	<i>33</i>
II - Synthèse et morphologie des nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire.....	37
II.1 - Synthèse des nanocomposites	37
II.2 - Morphologie des composites à base d'argile lamellaire	40
<i>II.2.1 - Définition des différentes morphologies</i>	<i>40</i>
<i>II.2.2 - Méthodes de caractérisation de la morphologie.....</i>	<i>41</i>
<i>II.2.3 - Facteurs influençant la morphologie</i>	<i>45</i>
III - Propriétés des nanocomposites polymère / argile.....	49
III.1 - Propriétés mécaniques.....	49
<i>III.1.1 - Influence de la dispersion des feuillets</i>	<i>50</i>
<i>III.1.2 - Influence de la structure cristalline de la matrice</i>	<i>51</i>
<i>III.1.3 - Influence des interactions polymère/argile.....</i>	<i>52</i>
III.2 - Stabilité thermique.....	54
III.3 - Propriétés feu	55
III.4 - Autres propriétés	57
III.5 - Propriétés des filaments nanocomposites	58
<i>III.5.1 - Les filaments nanocomposites à base de polyamide.....</i>	<i>58</i>
<i>III.5.2 - Les filaments nanocomposites à base de polyester.....</i>	<i>60</i>
<i>III.5.3 - Les filaments nanocomposites à base de polypropylène.....</i>	<i>63</i>
III.6 - Conclusions.....	66
IV - Dernières voies d'investigation avec les argiles lamellaires.....	67
IV.1 - Alliage de polymères renforcé par une argile.....	67
<i>IV.1.1 - Généralités sur les mélanges de polymères</i>	<i>68</i>
<i>IV.1.2 - Alliage polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile lamellaire.</i>	<i>71</i>
IV.2 - Recherche de synergie avec l'emploi d'argile.....	76
IV.3 - Conclusions	77
V - Conclusion	78

B - Techniques de mise en œuvre et de caractérisation	82
I - Techniques de mise en œuvre	82
I.1 - Préparation des nanocomposites : mélange par extrusion.....	82
I.2 - Filage des nanocomposites.....	84
I.3 - Réalisation de structures textiles	87
I.4 - Réalisation de plaques	88
II - Techniques de caractérisation.....	89
II.1 - Caractérisation thermique.....	89
II.1.1 - Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	89
II.1.2 - Analyse thermogravimétrique (ATG)	90
II.2 - Caractérisation morphologique par MET	90
II.3 - Caractérisation mécanique sur filament unitaire.....	90
II.4 - Tenue au feu.....	93

C - Mise en oeuvre et filage de nanocomposites polypropylène/ argile 98

I - Réalisation des nanocomposites à base de polypropylène 99

- I.1 - Matériaux et mise en œuvre 99**
 - I.1.1 - Matériaux..... 99*
 - I.1.2 - Mise en œuvre des nanocomposites..... 109*
- I.2 - Caractérisation des nanocomposites 110**
 - I.2.1 - Analyse de la morphologie 110*
 - I.2.2 - Analyse des transitions thermiques 111*
 - I.2.3 - Analyse de la stabilité thermique..... 112*
- I.3 - Conclusion..... 116**

II - Filage des nanocomposites polypropylène/argile 117

- II.1 - Propriétés mécaniques des filaments 118**
 - II.1.1 - Module d'Young..... 118*
 - II.1.2 - Contrainte à la rupture 121*
 - II.1.3 - Allongement à la rupture..... 122*
 - II.1.4 - Conclusion..... 122*
- II.2 - Taux de cristallinité des filaments..... 123**
- II.3 - Tenue au feu..... 124**

III - Conclusion 128

D - Etude du mélange polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile.....132

I - Elaboration des mélanges.....	133
I.1 - Matériaux.....	133
I.1.1 - <i>Le polypropylène</i>	<i>133</i>
I.1.2 - <i>Le polyamide-6</i>	<i>133</i>
I.1.3 - <i>Le polypropylène greffé anhydride maléique</i>	<i>133</i>
I.1.4 - <i>Argile Lamellaire.....</i>	<i>134</i>
I.2 - Mise en œuvre.....	135
II - Influence de l'argile sur la morphologie cristalline et la cristallinité du polyamide-6	137
II.1 - Influence du taux d'argile en fonction de la masse molaire du PA-6 employé...137	
II.1.1 - <i>Influence sur la structure cristalline</i>	<i>137</i>
II.1.2 - <i>Influence sur le taux de cristallinité.....</i>	<i>142</i>
II.2 - Influence de la température de recuit sur la cristallisation et la structure cristalline du PA-6.....143	
II.2.1 - <i>Influence sur la température de cristallisation</i>	<i>143</i>
II.2.2 - <i>Influence sur la structure cristalline</i>	<i>147</i>
II.3 - Conclusion	148
III - Propriétés des nanocomposites PP/PA-6 compatibilisés.....	149
III.1 - Nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés (PA-6 ~ 20%)	149
III.1.1 - <i>Nomenclature</i>	<i>149</i>
III.1.2 - <i>Etude de la structure cristalline par DSC</i>	<i>150</i>
III.1.3 - <i>Analyse de la morphologie des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B par MET</i>	<i>152</i>
III.1.4 - <i>Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B.....</i>	<i>156</i>
III.1.5 - <i>Aptitude au filage des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B</i>	<i>158</i>
III.2 - Influence du pourcentage massique de PA-6 dans les nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés.....159	
III.2.1 - <i>Etude de la morphologie.....</i>	<i>159</i>
III.2.2 - <i>Propriétés mécaniques.....</i>	<i>162</i>
III.2.3 - <i>Aptitude au filage.....</i>	<i>163</i>
IV - Conclusion	164

E - Recherche de synergie 168

I - Réalisation des mélanges à base de polypropylène, d'argile et/ou de graphite.....	169
I.1 - Matériaux et mise en œuvre	169
<i>I.1.1 - Rappel sur les matériaux déjà cités</i>	<i>169</i>
<i>I.1.2 - Le graphite.....</i>	<i>169</i>
I.2 - Nomenclature	172
II - Les mélanges PP/Graphite	174
II.1 - Analyse des transitions thermiques	174
II.2 - Analyse de la stabilité thermique	175
II.3 - Aptitude au filage des mélanges PP/PPgMA/graphite	178
II.4 - Propriétés mécaniques des filaments	179
<i>II.4.1 - Module d'Young</i>	<i>180</i>
<i>II.4.2 - Contrainte à la rupture</i>	<i>181</i>
<i>II.4.3 - Allongement à la rupture.....</i>	<i>182</i>
<i>II.4.4 - Conclusion.....</i>	<i>182</i>
II.5 - Propriétés thermiques des filaments.....	183
II.6 - Tenue au feu.....	184
II.7 - Conclusion	187
III - Les mélanges PP/Argile/Graphite.....	188
III.1 - Analyse de la morphologie	188
III.2 - Analyse des transitions thermiques.....	189
III.3 - Analyse de la stabilité thermique.....	190
III.4 - Aptitude au filage des mélanges doublement chargés	191
III.5 - Propriétés mécaniques des filaments doublement chargés	191
III.6 - Tenue au feu	193
IV - Conclusion	195

E - Influence de nanoparticules de manganèse sur les propriétés de retard au feu de multifilaments de polypropylène.....		200
I - Etat de l'art.....		202
I.1 - Les polymères et le feu		202
<i>I.1.1 - Principe de la combustion</i>		<i>202</i>
<i>I.1.2 - Voies d'ignifugation</i>		<i>203</i>
I.2 - Les oxydes de manganèse		207
<i>I.2.1 - Généralités.....</i>		<i>207</i>
<i>I.2.2 - Thermodynamique des réactions d'oxydo-réductions.....</i>		<i>208</i>
II - Matériaux et mise en œuvre		213
II.1 - Matériaux		213
<i>II.1.1 - Le polypropylène</i>		<i>213</i>
<i>II.1.2 - Les nanoparticules</i>		<i>213</i>
II.2 - Préparation des formulations.....		218
II.3 - Filage des formulations		218
III - Influence des nanoparticules de manganèse sur les propriétés mécaniques des multifilaments.....		219
III.1 - Propriétés mécaniques des multifilaments		219
III.2 - Taux de cristallinité des multifilaments.....		220
III.3 - Dispersion des charges.....		220
IV - Dégradation thermique du polypropylène chargé avec des nanoparticules de manganèse		223
IV.1 - Analyse thermogravimétrique		223
IV.2 - Analyse cinétique de la dégradation.....		225
IV.3 - Analyse des effluents gazeux		229
V - Tenue au feu des différentes formulations.....		231
VI - Conclusion		233
Conclusion générale.....		236
Références bibliographiques		244

Glossaire

A	:	Facteur pré-exponentiel
AFM	:	Microscopie à force atomique
ATG	:	Analyse thermogravimétrique
BC18	:	Bentonite commerciale
C15A	:	Cloisite®15A
C30B	:	Cloisite®30B
d	:	Distance entre les feuillets d'argile
D	:	Diamètre
DEM	:	Maléate de diéthyle
DRX	:	Diffraction des rayons X
DSC	:	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
E	:	Energie d'activation
EPRgMA	:	Ethylène propylène greffé avec de l'anhydride maléique
EVA	:	Polyéthylène-co-vinyle acétate
f	:	Aire interfaciale polymère/argile
F	:	Force
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
G	:	Energie libre
H	:	Enthalpie
HDL	:	Hydroxyde double lamellaire
HMW	:	(High molecular weight) Masse molaire élevée
HT	:	Chaîne hydrocarbonée
I30.TC	:	Montmorillonite commerciale
k	:	Constante de vitesse
l	:	Largeur
L	:	Longueur
LMW	:	(Low molecular weight) Faible masse molaire
LOI	:	Indice limite d'oxygène
m	:	Masse
MA	:	Anhydride maléique
MEB	:	Microscopie électronique à balayage
MET	:	Microscopie électronique en transmission
MFI	:	Indice de fluidité
MMW	:	(Middle molecular weight) Masse molaire moyenne
M_n	:	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	:	Masse molaire moyenne en poids
M_x%	:	Pourcentage massique du composé x
n	:	Ordre de diffraction
Oc	:	Octaédrique
P	:	Pression
PA-6	:	Polyamide 6

PBT	:	Polybutylène téréphtalate
PCL	:	Polycaprolactone
PEO	:	Polyéthylène oxyde
PET	:	Polyéthylène téréphtalate
PLA	:	Poly lactide
POSS	:	Polyhedral oligomeric silsesquioxane
PP	:	Polypropylène
PPgAA	:	Polypropylène greffé par de l'acide acrylique
PPgDEM	:	Polypropylène modifié par du maléate de diéthyle
PPgGMA	:	Polypropylène greffé par du méthacrylate de glycidyle
PPgMA	:	Polypropylène greffé anhydride maléique
PRHR	:	Pic de RHR
PTT	:	Polytriméthylène téréphtalate
PVA	:	Polyacétate de vinyle
R	:	Constante des gaz parfaits
RHR	:	Débit calorifique
RMN	:	Résonance magnétique nucléaire
S	:	Entropie
S₀	:	Section
SAXS	:	Diffusion des rayons X aux petits angles
SWNT	:	Nanotube de carbone simple paroi
T	:	Température
T1H	:	Temps de relaxation longitudinale du proton
T_e	:	Tétraédrique
TE	:	Taux d'étirage
THE	:	Chaleur totale dégagée
V_x%	:	Pourcentage volumique du composé x
X	:	Taux de cristallinité
Z	:	Nombre atomique
α	:	Degré d'avancement d'une réaction
β	:	Vitesse de chauffe
Δ	:	Variation
ϵ	:	Degré d'homogénéité
θ	:	Angle incident
λ	:	Longueur d'onde du faisceau des rayons X
μ	:	Potentiel chimique
ν	:	Coefficient stoechiométrique
ρ	:	Masse volumique
σ	:	Contrainte
Φ	:	Fraction massique

Introduction générale

Introduction générale

"Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité des 24 volumes de l'encyclopédie Britannica sur la tête d'une épingle"

Richard P. Feynman, 1959 [1]

Ce discours audacieux vaudra le prix Nobel de physique à son auteur et fera naître les nanotechnologies.

Avant toute chose, il est bon de convenir d'une définition des nanotechnologies qui reste encore très floue et diffère souvent selon les groupes d'intérêt. Une façon simple de définir les nanotechnologies est de se pencher sur l'étymologie du mot. La racine de ce mot vient du grec « *nanos* » qui signifie nain. Le mot technologie vient également du grec (*techne* et *logos*) et désigne la science des techniques. Cette analyse étymologique permet donc de définir les nanotechnologies comme l'ensemble des techniques visant à travailler à l'échelle de l'infiniment petit. Afin de préciser d'avantage le domaine des nanotechnologies, une unité de mesure y est associée : le nanomètre (10^{-9} m). En conclusion, les nanotechnologies recouvrent l'ensemble des domaines technologiques manipulant des objets dont la taille est de l'ordre d'un milliardième de mètre.

Le flou entourant la définition des nanotechnologies n'est pourtant pas un frein à leurs essors. La révolution du « nano », quoi qu'on en dise, est déjà en marche. Elle est directement liée aux enjeux économiques et sociaux qui en découlent. La commission européenne a estimé dans un de ses rapports que le marché mondial lié aux nanotechnologies devrait représenter dans les années à venir plusieurs centaines de milliards de dollar US et concerner l'emploi de près de 2 millions de personnes dans le monde. La **Figure 1** montre un ensemble de prévisions de croissance du marché mondial des nanotechnologies en milliards de dollar US.

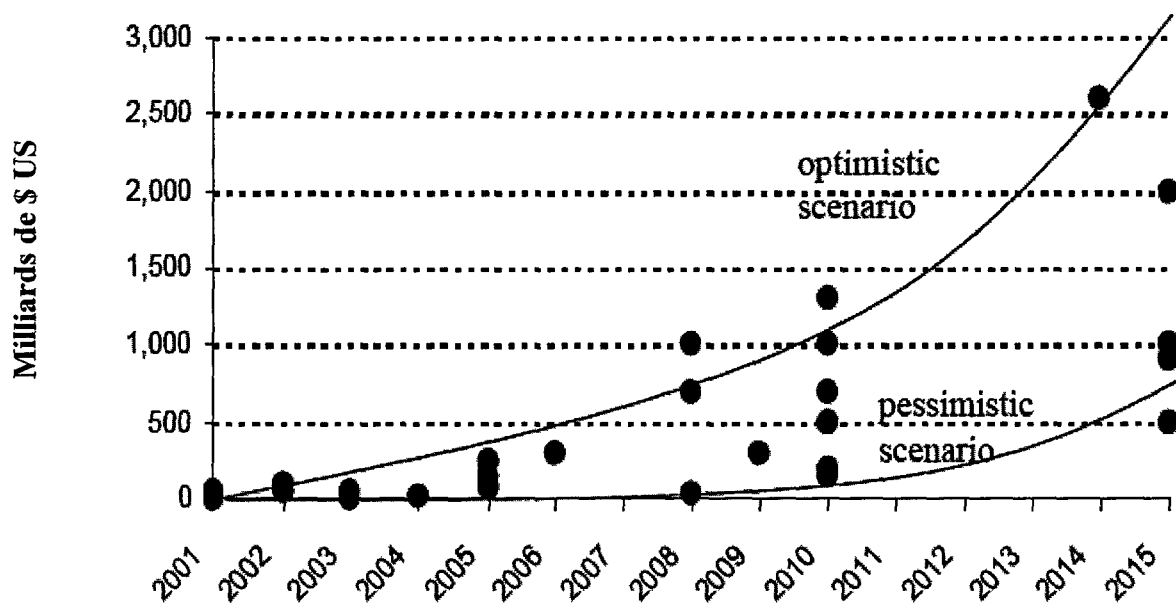


Figure 1 : Prédiction de croissance du marché mondial des nanotechnologies [2].

Quel que soit le scénario envisagé, les chiffres annoncés suffisent à faire des nanotechnologies l'une des priorités de recherche d'un nombre considérable d'industriels et d'institutions. Pour preuve, dans le monde, les fonds gouvernementaux alloués en matière de recherche et développement ont été multipliés entre 1998 et 2003 par six en Europe, par huit aux Etats-Unis et au Japon pour atteindre 3 milliards d'euros au niveau planétaire [3]. La France a quant à elle consacré, en 2002, 218 millions d'euros aux nanotechnologies [4]. Ces investissements massifs de capitaux peuvent facilement s'expliquer. En effet, dans une économie de plus en plus libéralisée et mondialisée, la défense de l'industrie française doit passer par une plus grande offensive en termes de R&D. Les recherches ne se concentrent pas uniquement dans les domaines dits « de pointe » mais également dans des domaines plus traditionnels. D'ailleurs, les premières applications destinées à la vie courante commencent à voir le jour. Selon l'inventaire (*The Nanotechnology Consumer Products Inventory*) réalisé par l'organisation américaine Woodrow Wilson International Center for Scholar, plusieurs centaines de produits « grand public » sont disponibles sur le marché [5]. Ces produits vont des cosmétiques [6] enrichis en nanoparticules, aux raquettes de tennis renforcées avec des nanotubes de carbone [7].

Le Textile français a donc tout intérêt à s'intéresser à l'intégration de nanotechnologies. En effet, depuis plusieurs années, il doit faire face à une vive concurrence de part le monde. Il doit en particulier résister à l'inondation des produits chinois. Le combat du coût semble perdu d'avance tant il est déloyal. C'est donc sur le terrain de l'innovation qu'il faut agir pour se démarquer et gagner de nouvelles parts de marché. Un certain nombre d'entreprises françaises ont déjà commencé à intégrer des « nanos » dans leurs produits. A titre d'exemple, on peut citer la société de store Dickson Constant qui produit une toile traitée à base de nanomolécules de fluor [8]. Cependant, une approche concertée avec différents partenaires paraît incontournable, tant le champ d'investigation est large.

Le projet **NENATEX** (NEw NAnostructured TEXtiles) est né de ce constat [9]. Ce programme de recherche, résultant d'un appel à projets du Réseau National Matériaux et Procédés (RNMP) et labellisé en mars 2003, a pour objectif de mettre en évidence les potentialités d'utilisation de nanoparticules dans les domaines du textile traditionnel et des textiles techniques. Ce projet, piloté par l'IFTH (Institut Français Textile - Habillement), regroupe 17 acteurs industriels et de recherche (cf. **Tableau 1**).

Partenaires industriels	Universités ou laboratoires	Fournisseurs de charges
BIDIM (TENCATE)	CEA	DGTec
DESPATURE (DAMART)	GEMTEX	Marion Technologies
EADS CCR	IFTH	
EUROPROTECT	INSA LMM	
FERRARI	ITECH	
JANISSET		
MECAPLAST		
PRONAL		
SAINT GOBAIN VETROTEX		
SAMUEL ROCHE		

Tableau 1 : *Partenaires du consortium NENATEX.*

Compte tenu de l'étendue que représente la filière textile, différents groupes de travaux ont été créés. Ces groupes sont axés sur les principales voies utilisées pour fonctionnaliser un textile, à savoir :

- ❑ Modification des textiles en intervenant directement au coeur des fibres lors de leur fabrication : le **filage**.
- ❑ Modification des textiles par post-traitements : enduction, imprégnation et ennoblissement.

Le laboratoire **GEMTEX**, (Génie et Matériaux textiles, situé dans l'Ecole Nationale supérieure des Arts et Industries Textiles) spécialisé dans le domaine du filage en voie fondue des polymères et bénéficiant d'une certaine expérience dans la réalisation de filaments nanocomposites [10,11], a naturellement été choisi pour animer la partie filage du projet NENATEX.

L'industrie textile est une industrie où la maîtrise des coûts est un leitmotiv à tous les niveaux : matières premières, développement, industrialisation, etc. Le compromis intéressant en terme de coût et de propriétés présenté par les fibres de polypropylène explique en partie pourquoi elles sont si largement répandues auprès des différents acteurs de la filière textile. Il n'est donc pas étonnant que ce polymère soit utilisé majoritairement par les industriels du projet NENATEX. Toutefois, cette polyoléfine présente certaines restrictions tant au niveau des propriétés mécaniques qu'au niveau du comportement au feu

L'incorporation de nanoparticules dans les polymères est susceptible de modifier une large gamme de propriétés. De plus, les concentrations habituellement adoptées (< 5% en masse) sont en théorie compatibles avec le procédé de filage en voie fondue. Etant donné le temps imparti, il est toutefois impossible de balayer l'ensemble du spectre des couples polymère / nanocharge. En concertation avec les industriels et en raison de leurs attentes particulières, il a donc été convenu de focaliser les études sur l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu de filaments à base de polypropylène obtenue grâce à l'ajout des nanoparticules.

Ce mémoire de thèse rendra compte des résultats obtenus sur les expérimentations réalisées afin d'obtenir des **filaments à base de polypropylène chargés de nanoparticules**. Il s'articulera en six parties. La première d'entre elles sera consacrée à une synthèse bibliographique des nanocomposites thermoplastiques avec une attention particulière mais non restrictive pour le polypropylène. Une seconde partie abordera les protocoles de mise en œuvre ainsi que les techniques de caractérisation employées. Les quatre parties suivantes constitueront le corps même de la partie expérimentale au cours de laquelle différents systèmes ont été testés afin d'atteindre les objectifs cités plus haut (cf. **Figure 2**).

La partie expérimentale débutera donc par l'étude du « traditionnel » nanocomposite polypropylène / argile et par sa transposition au niveau du filage textile. Les parties suivantes seront consacrées à l'étude de voies de développement plus originales. Dans la mesure où il a été démontré que l'état de dispersion des argiles influence les propriétés des nanocomposites, la première voie consistera à étudier la réalisation d'un nanocomposite ternaire composé d'argile, de polypropylène et d'un second polymère (Polyamide-6) connu pour favoriser la dispersion des feuillets de silicate. La seconde voie de développement se focalisera sur l'incorporation simultanée de deux charges (argile et graphite) en vue d'obtenir d'éventuels effets de synergie. Avant une conclusion générale, une dernière partie traitera de l'ajout de nanoparticules de manganèse dans des filaments de polypropylène.

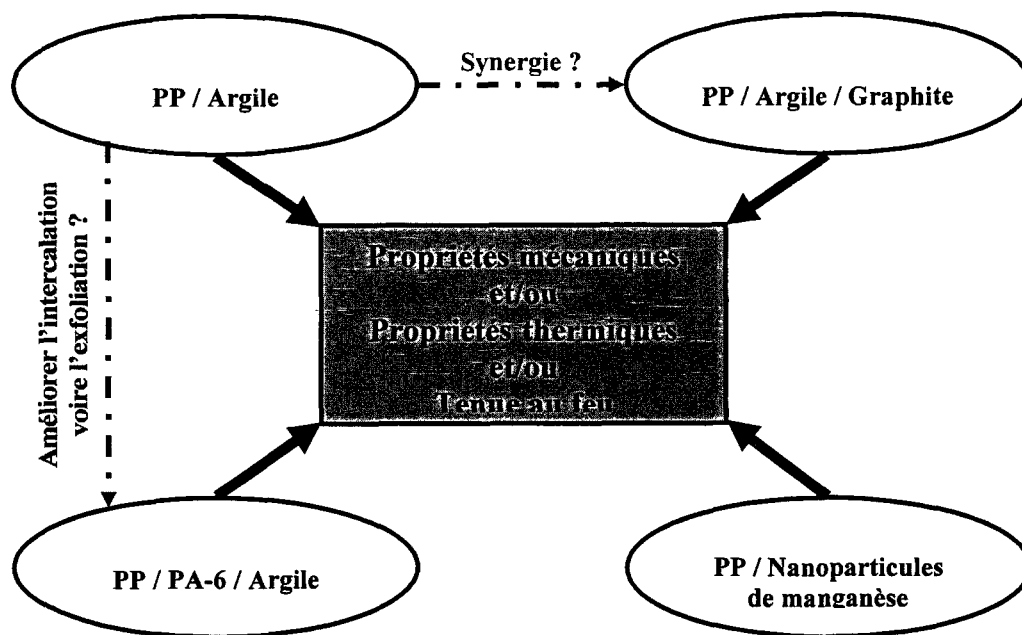


Figure 2 : Systèmes étudiés en vue d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu de filaments à base de polypropylène.

A - Nanocomposites thermoplastiques : état de l'art..... 26

I - Les nanocharges	29
I.1 - Classification des nanocharges	29
I.2 - Les phyllosilicates	30
II - Synthèse et morphologie des nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire.....	37
II.1 - Synthèse des nanocomposites	37
II.2 - Morphologie des composites à base d'argile lamellaire.....	40
III - Propriétés des nanocomposites polymère / argile.....	49
III.1 - Propriétés mécaniques	49
III.2 - Stabilité thermique.....	54
III.3 - Propriétés feu	55
III.4 - Autres propriétés.....	57
III.5 - Propriétés des filaments nanocomposites	58
III.6 - Conclusions	66
IV - Dernières voies d'investigation avec les argiles lamellaires.....	67
IV.1 - Alliage de polymères renforcé par une argile	67
IV.2 - Recherche de synergie avec l'emploi d'argile	76
IV.3 - Conclusions	77
V - Conclusion	78

**Nanocomposites
thermoplastiques :
état de l'art.**

A - Nanocomposites thermoplastiques : état de l'art

Préambule

Les progrès de la chimie ont conduit, au début du siècle dernier, à l'apparition de nouvelles fibres : les fibres synthétiques. En effet, dans les années 1920, *H. Staudinger* révolutionne le monde de la chimie en imaginant le concept de la macromolécule. Une dizaine d'années plus tard, en 1938, *W.H. Carothers*, de la compagnie américaine DuPont, met en œuvre ce concept et découvre le nylon (polyamide 6-6) qui reste sans aucun doute l'une des fibres synthétiques les plus connues. Les années suivantes verront alors naître de nombreuses autres fibres parmi lesquelles on peut citer :

- ❑ le polyester (1941)
- ❑ les polyacryliques (1943)
- ❑ le polypropylène (1954)
- ❑ les aramides (1960)

A partir de 1960, la fabrication de fibres synthétiques concerne soit la mise en œuvre de copolymères, soit le développement de nouveaux dérivés dans les familles chimiques déjà exploitées.

Ces fibres font désormais partie de notre quotidien et nous les retrouvons aussi bien dans des applications à usage courant que dans des applications à usage technique. Actuellement, le marché mondial des fibres synthétiques se concentre principalement sur le polyester, le polyamide et le polypropylène [12].

Les chiffres de production peuvent varier du simple au double selon les études. Ainsi, en 2004, l'estimation réalisée sur la production de fibres de polypropylène varie de 3,1 millions de tonnes [12] à 6,3 millions de tonnes [13].

Une chose est néanmoins sûre : les fibres de polypropylène, qui seront au cœur de notre étude, tiennent une place particulière dans le marché des fibres synthétiques. En effet, ces fibres se révèlent attractives aussi bien pour des usages techniques que pour le domaine de l'habillement. Cela est dû principalement au fait que ces fibres sont peu chères, faciles à mettre en œuvre et présentent un compromis de propriétés intéressantes. Cependant, les fibres de polypropylène présentent quelques restrictions et ne peuvent pas être employées dans toutes les applications. Ces restrictions sont dues à la structure même du polymère. Le polypropylène, que ce soit sous forme de fibres ou plus généralement sous forme massive, ne peut être utilisé que dans une gamme de températures bien déterminée. Il est généralement admis que sa température maximale d'utilisation en service continu ne doit pas excéder les 100°C. Au-delà de cette température, une chute de ses propriétés mécaniques se produit. Un autre inconvénient majeur du polypropylène est qu'il brûle très rapidement.

Différentes solutions existent afin de pallier à ces inconvénients. La première consiste à modifier directement la structure du polypropylène en lui greffant des groupements réactifs. La seconde solution, qui est de loin la plus utilisée industriellement du fait d'un excellent compromis propriétés/coût, repose sur l'introduction d'additifs dans la matrice polypropylène. L'ajout d'adjuvants est bien entendu spécifique à la propriété souhaitée.

Dans le cas où une modification des propriétés mécaniques est désirée, trois charges sont principalement utilisées : le talc, le carbonate de calcium et les fibres de verres [14]. Un taux de charge relativement important peut toutefois s'avérer nécessaire lorsque le gain demandé en propriété est élevé.

Lorsqu'une amélioration de la tenue au feu est envisagée, des agents retardateurs de flamme peuvent être ajoutés au cours de la synthèse, de la mise en œuvre ou de la mise en forme du polymère. Ces additifs sont généralement propres à une classe de polymères et agissent selon différents modes d'action. Deux catégories d'agents ignifugeants sont principalement utilisés dans le polypropylène [15]: les composés halogénés et les hydroxydes métalliques. Différentes contraintes, et en particulier les quantités nécessaires à l'obtention de l'effet escompté (~ 50%), tendent à limiter leur emploi lors de la production de fibres et filaments textiles. En effet, la teneur en additifs n'excède généralement pas 10% en masse lors de la mise en œuvre de fibres synthétiques. Au-delà des difficultés apparaissent lors de l'extrusion et encore plus au moment du filage. Des casses peuvent notamment survenir au moment de l'étirage. Nous reviendrons un peu plus en détail dans la suite de ce manuscrit sur les mécanismes du feu et sur les voies envisagées pour en limiter l'impact.

Les années 80 ont vu naître un nouvel espoir pour la fonctionnalisation des fibres synthétiques. En effet, depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota a démontré l'amélioration significative des propriétés mécaniques et thermiques du polyamide-6 par l'ajout de charges de taille nanométrique (argile lamellaire de type montmorillonite), et ce pour un taux de renfort très faible (<5% en masse), de nombreux laboratoires se sont intéressés à la réalisation de nanocomposites thermoplastiques. La plupart des études concernent la mise en œuvre de ces nanocomposites sous forme de pièces massives mais les taux de charges requis permettent d'envisager la réalisation de fibres. A l'heure actuelle, la réalisation de fibres nanocomposites se cantonne à l'échelle du laboratoire mais un transfert à l'échelle industrielle est souhaité dans un proche avenir.

Le premier chapitre de ce manuscrit a donc pour objectif de présenter un état de l'art sur les nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire. Il se décompose en quatre paragraphes. Le premier traite des nanocharges et plus particulièrement des argiles. Le second présente les procédés de synthèse et les morphologies des nanocomposites. Le troisième paragraphe s'attarde sur l'éventail des propriétés pouvant être atteint grâce à l'ajout de silicate lamellaire. Une attention particulière est portée sur les propriétés des filaments nanocomposites. Le dernier paragraphe aborde les dernières voies d'investigation dans le domaine des nanocomposites thermoplastiques.

I - Les nanocharges

I.1 - Classification des nanocharges

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux (la matrice et le renfort) conférant au nouveau matériau des propriétés supérieures.

Dans le cas des nanocomposites thermoplastiques, la matrice est constituée d'un polymère (ou d'un mélange de polymères) et le renfort est, en toute rigueur, une charge présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.

Cependant, cette définition est dans certains cas galvaudée car, même si les particules ont à l'origine au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, ces dernières atteignent parfois plusieurs centaines de nanomètres tout en restant submicroniques après observation de leur dispersion dans la matrice. En effet, des phénomènes d'agglomération ne sont pas à exclure.

Les nanocomposites ne se différencient pas uniquement des composites traditionnels par une diminution de taille des charges incorporées. **Cette nouvelle génération de matériaux présente, pour des taux de charges équivalents, des propriétés supérieures.** Cela est dû au fait que les interactions entre la matrice et les charges se produisent désormais à l'échelle nanométrique. Il existe un nombre important de charges pouvant interagir à cette échelle. Il convient donc en premier lieu de les répertorier et de les classer. Une répartition simple consiste à constituer deux groupes selon la nature chimique des charges (organiques et inorganiques). Ces deux groupes sont ensuite subdivisés en sous-groupes selon la géométrie des particules. Le **Tableau A.1** liste un certain nombre de nanocharges répondant aux critères préalablement cités.

Les nanocharges inorganiques plaquettaires sont sans aucun doute les charges ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études à l'heure actuelle. Dans cette catégorie, les matériaux issus de la famille des phyllosilicates et en particulier les montmorillonites ont suscité le plus grand intérêt. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre que ce choix ne s'appuie pas uniquement sur des considérations historiques mais également sur les propriétés spécifiques de cette charge : surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC).







Nature chimique des charges	Géométrie	Exemples
Inorganique	Particulaire 	Silice Oxydes métalliques (TiO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ ...)
	Fibrillaire 	Sépiolite Nanotube de titane
	Plaquettaire 	Phyllosilicates (montmorillonite...) Hydroxydes double lamellaire (HDL)
Organique	Particulaire 	Noir de carbone
	Fibrillaire 	Nanotube de carbone
	Plaquettaire 	Graphite

Tableau A.1 : Exemples de nanocharges.

I.2 - Les phyllosilicates

I.2.1 - Présentation générale

Les silicates sont des minéraux composés d'unités tétraédriques (SiO₄) comportant un atome de silicium au centre et des atomes d'oxygène aux quatre sommets. Ils forment une classe de matériaux extrêmement vaste qui peuvent être répartis en familles. Comme il est d'usage d'employer des critères cristalochimiques pour établir cette répartition, il est alors commode de considérer l'arrangement des unités (SiO₄) entre elles pour établir une classification [16].

La famille qui nous intéresse dans le cadre de cette étude est la famille des phyllosilicates (dits silicates lamellaires).

Dans cette famille, les tétraèdres de silicium s'organisent de manière à former des plans. Chaque lamelle est alors composée d'une couche planaire formée par un cation (Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, ...) en coordinence octaédrique encadrée d'une ou deux couches planaires de silicium en coordinence tétraédrique.

On retrouve ainsi :

- ❑ les phyllosilicates de type 1:1, ou Te Oc, où la structure est formée d'un feuillet tétraédrique et d'un feuillet octaédrique.
- ❑ les phyllosilicates de type 2:1, ou Te Oc Te, où la structure est formée de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique (cf. **Figure A.2**).
- ❑ les phyllosilicates de type 2:1:1, ou Te Oc Te Oc, où la structure est formée de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique et un autre feuillet octaédrique isolé.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au sous-ensemble des phyllosilicates de type 2:1 dont la classification peut encore être affinée en tenant compte de la charge globale du phyllosilicate. En effet, cette charge varie car des substitutions non stoechiométriques des cations octaédriques par des cations de charge différente peuvent intervenir (Al^{3+} remplacé par Mg^{2+} ou Fe^{3+} remplacé par Li^+). Ces substitutions ont pour conséquence de générer un déficit de charge au sein du feuillet. L'édifice cristallin devant rester neutre dans son ensemble, la compensation de ces charges négatives se fait par la présence dans l'espace interfoliaire de cations compensateurs (Na^+ ou K^+ par exemple).

Ainsi, au sein des phyllosilicates de type 2:1, on peut distinguer plusieurs groupes de minéraux en fonction de leur charge par maille :

- ❑ les smectites : 0,4 à 1,2 électrons par maille
- ❑ les vermiculites : 1,2 à 1,8 électrons par maille
- ❑ les micas : 2 voir 4 électrons par maille

Une distinction supplémentaire, au sein de ces groupes, peut être faite en fonction de la nature du cation de la couche octaédrique. Parmi le groupe des smectites, on peut citer par exemple l'hectorite caractérisé par un cation trioctaédrique et la montmorillonite caractérisée par un cation dioctaédrique.

La **Figure A.1** montre une classification partielle des silicates permettant néanmoins de situer la montmorillonite. Nous allons maintenant présenter plus spécifiquement cette argile lamellaire qui a été utilisée au cours de l'étude expérimentale.

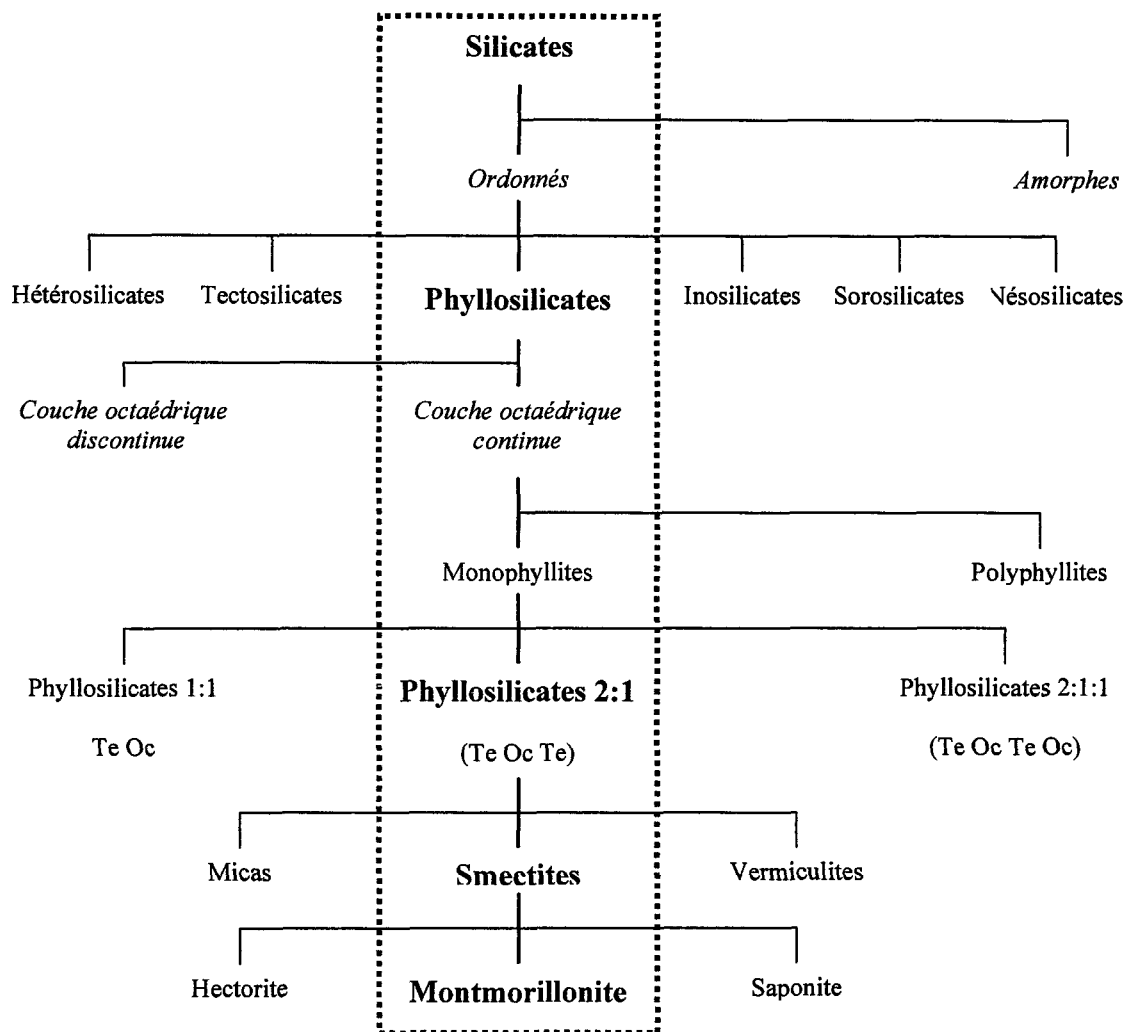


Figure A.1 : Classification partielle des silicates (d'après [16]).

I.2.2 - La montmorillonite.

I.2.2.1 - Une structure multi-échelle

Comme nous avons pu le voir précédemment, la montmorillonite appartient à la famille des phyllosilicates (type 2:1) et plus particulièrement au groupe des smectites. Elle a pour formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ et sa structure est représentée sur la **Figure A.2**.

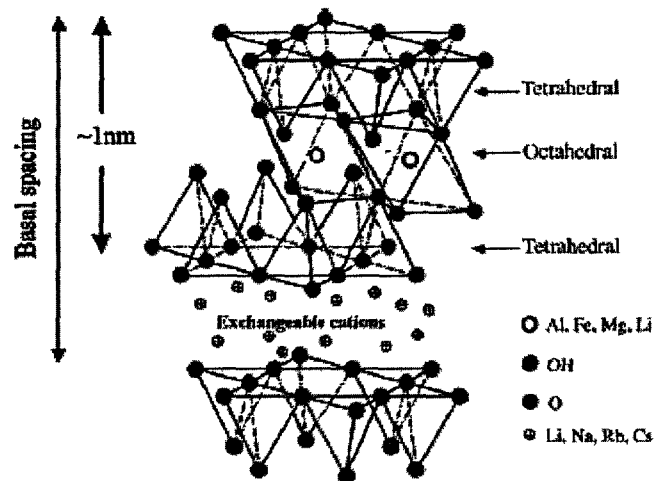


Figure A.2 : Structure des phyllosilicates de type 2:1 [17].

La **Figure A.2** montre que la maille élémentaire de la montmorillonite résulte de la combinaison de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie. La répétition de cette maille dans la direction du plan forme un feuillet assimilable à une plaquette dont les dimensions latérales peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres et dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre.

Cette géométrie confère à l'argile une surface spécifique très élevée (800 m²/g) et donc une surface d'interaction avec le polymère très grande.

Cela explique en grande partie pourquoi la montmorillonite a tant été utilisée dans la réalisation de nanocomposites. On peut noter que les smectites ont, dans les grandes familles argileuses, les surfaces spécifiques maximales : surface smectite (800 m²/g) > vermiculite (750 m²/g) >>> illites (30 m²/g) > kaolinites = chlorites (15 m²/g) [18].

La **Figure A.3** présente l'organisation adoptée par la montmorillonite à différentes échelles d'observation. Passée l'échelle atomique, les feuillets s'empilent pour former, à l'échelle supérieure, des cristallites (ou tactoïdes). La cohésion des feuillets est assurée par des forces électrostatiques et des forces de Van Der Waals. Les cristallites vont à leur tour s'assembler pour former des particules primaires. Puis, l'agrégat résultera, comme son nom l'indique, de l'agrégation de particules primaires. Il est à noter que nous utiliserons dans la suite du manuscrit, sans distinction spécifique, les termes agrégat et agglomérat pour nommer toute organisation dont la taille avoisine le micron.

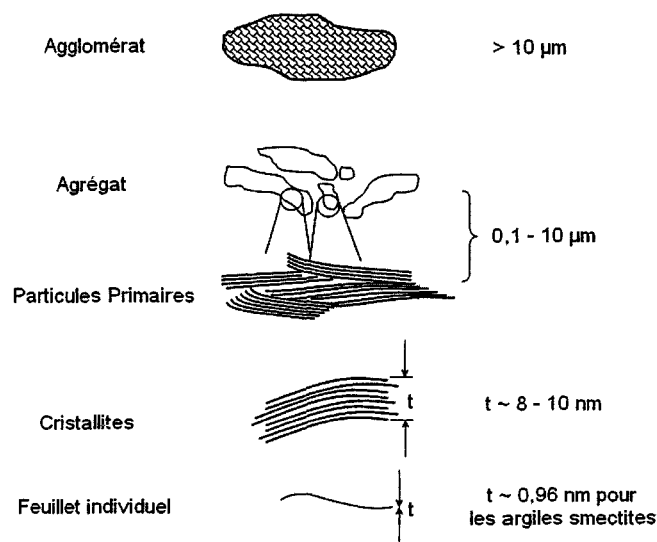


Figure A.3 : Organisation multi-échelles d'une argile lamellaire [19].

I.2.2.2 - Propriétés

A l'état naturel, la montmorillonite contient habituellement des cations compensateurs hydratés Na^+ ou K^+ qui la rendent hydrophile. Sous cette forme, la montmorillonite est uniquement miscible avec des polymères hydrophiles tels que le PEO et le PVA [17].

Pour parvenir à disperser l'argile dans d'autres matrices polymères il est donc requis de convertir sa surface, normalement hydrophile, en une surface organophile.

Deux techniques sont évoquées dans la littérature [20]:

- L'échange cationique
- Le greffage d'organosilane

La méthode la plus facile, et la plus utilisée, est celle de l'échange cationique. Elle consiste à remplacer les cations interfoliaires par des molécules organiques.

Généralement les cations compensateurs de la montmorillonite sont substitués par des tensioactifs cationiques constitués d'une tête polaire porteuse de chaîne(s) hydrocarbonée(s). La plupart des montmorillonites organophiles commercialisées ont été modifiées par des sels d'ammonium quaternaires qui se distinguent par le nombre et la longueur des chaînes hydrocarbonées ainsi que par le groupement de la tête polaire (2-Hydroxyéthyle, méthyle...).

Il est à noter que la montmorillonite se prête particulièrement bien à cette modification car les smectites possèdent une des capacités d'échange cationique (CEC) les plus élevées parmi les principales familles argileuses. Des valeurs caractéristiques sont données dans le **Tableau A.2**. Ces dernières sont exprimées en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Cela représente le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile, à pH 7.

Capacité d'échange cationique : CEC (meq/100g)	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 150
Illites	10 - 40
Kaolinites	1 - 10
Chlorites	< 10

Tableau A.2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [18].

Nous allons maintenant citer pêle-mêle quelques propriétés de la montmorillonite qu'il nous semble nécessaire d'avoir à l'esprit lorsque l'on aborde la réalisation et l'étude de composites.

- ❑ La première caractéristique qu'il nous semble judicieux de citer est la densité de la montmorillonite. Dans la suite du manuscrit nous parlerons, par souci de commodité, de pourcentage massique de renfort mais il sera judicieux de le ramener en pourcentage volumique lorsque l'on comparera l'effet de charges différentes. La densité de la montmorillonite est de $2,6 \text{ g/cm}^3$ [21].

- ❑ La dureté du matériau nous paraît également importante.
Sur une échelle de 1 à 10 (échelle de Moh), l'argile se situe à 2,5-3 [21]. A titre de comparaison, le graphite que nous utiliserons également dans cette étude se situe à 1-2 [22]. L'argile est donc plus dure que le graphite car sur l'échelle de Moh la valeur 10 représente le matériau le plus dur et 1 le matériau le plus doux.

- ❑ La dernière valeur à prendre en compte est sans aucun doute le module mécanique du matériau. Les valeurs disponibles dans la littérature font état d'un module de Young de 178 GPa [23].

II - Synthèse et morphologie des nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire

II.1 - Synthèse des nanocomposites

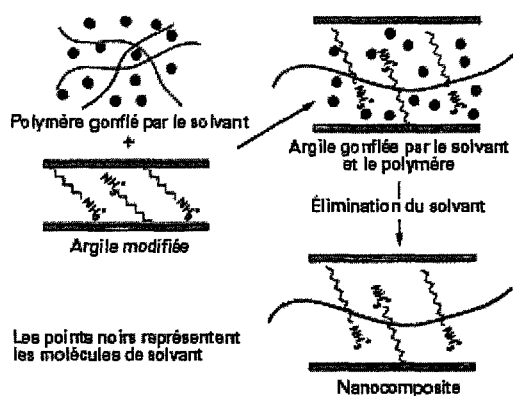
La réalisation de nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire se caractérise par l'insertion de macromolécules entre les feuillets d'argile.

Pour que l'intercalation puisse se produire, des conditions thermodynamiques particulières doivent être en premier lieu rassemblées.

La variation d'énergie libre du système, ΔG , doit être inférieure à zéro. En effet, dans le cas contraire, un état initial non intercalé est favorable.

Un certain nombre de méthodes peuvent être utilisées pour synthétiser les nanocomposites à structure lamellaire mais on en retient surtout trois détaillées ci-dessous [24].

L'intercalation du polymère par voie solvant



Cette méthode consiste à mettre en solution le polymère et l'argile dans un solvant dans lequel le polymère est soluble. Les forces maintenant l'empilement des feuillets étant faibles, le solvant disperse aisément les feuillets d'argile. Les chaînes de polymère vont pouvoir alors s'adsorber sur les feuillets délamérés. Après évaporation du solvant, les feuillets vont se rassembler et piéger les macromolécules. Le nanocomposite sera ainsi formé.

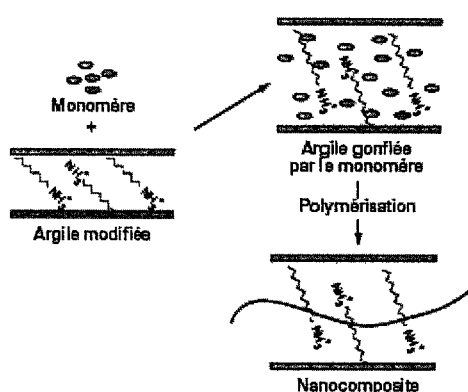
Figure A.4 : *Elaboration de nanocomposites par voie solvant* [25].

Cette méthode a été employée pour mettre en œuvre des nanocomposites à partir de polymères hydrosolubles (PEO, PVA) mais également à partir de polymères non solubles dans l'eau, comme par exemple le PCL et le PLA [17]. *M. Sarkar et al.* ont quant à eux utilisé cette voie pour réaliser des nanocomposites à partir de polypropylène [26]. Des granulés de PP ont d'abord

été dissous dans du xylène chauffé à 130°C puis une argile (bentonite) a progressivement été ajoutée à la solution. Après évaporation totale du solvant, le composite formé a été broyé puis mis en forme par une opération de moulage en compression.

Cette méthode a toutefois peu de chance d'être employée industriellement car elle nécessite l'utilisation de solvants organiques dont l'élimination pose problème.

L'intercalation par polymérisation in situ



Cette technique consiste à mélanger l'argile modifiée au monomère liquide ou à une solution de monomère. Les unités monomères s'intercalent entre les feuillets puis la réaction de polymérisation est initiée de sorte qu'elle se passe directement entre les feuillets. L'initiation de la polymérisation peut se faire thermiquement, par radiation ou en utilisant un amorceur ou un catalyseur approprié.

Figure A.5 : Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [25].

La technique de polymérisation in situ fut celle employée par le groupe de recherche Toyota pour obtenir le premier nanocomposite polymère/argile. Dès lors un certain nombre de monomères ont été polymérisés. Ainsi, un nanocomposite polypropylène/argile a pu être préparé à partir du monomère propylène par catalyse métallocène [27]. Toutefois des interrogations subsistent encore. Les interactions entre les surfactants et les catalyseurs employés restent notamment à être expliquées. En effet, bien que *He et al.* aient réussi à synthétiser des nanocomposites exfoliés à base de polypropylène et de montmorillonite, ils mentionnent néanmoins des effets négatifs de certains surfactants de l'argile sur l'efficacité de la synthèse [28].

L'intercalation en voie fondue

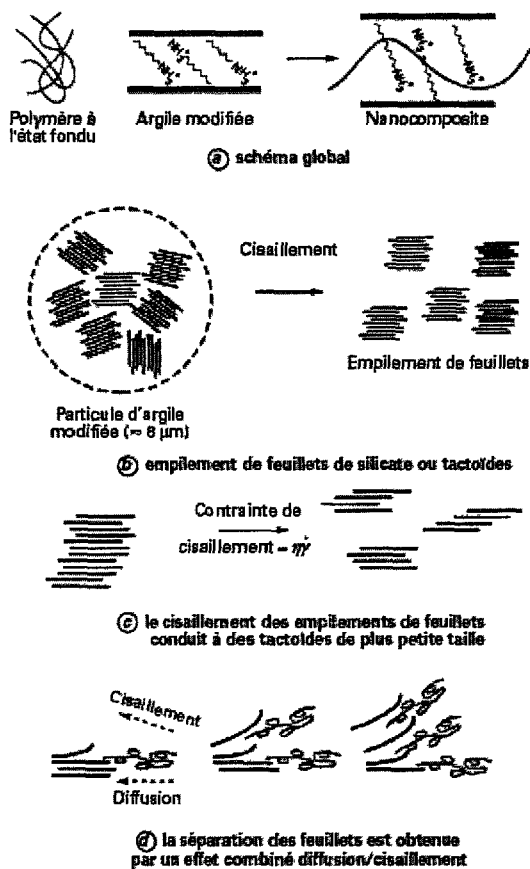


Figure A.6 : *Elaboration de nanocomposites en voie fondue* [25].

Cette technique de synthèse consiste à mélanger l'argile dans un polymère à l'état fondu (a). Dans de telles conditions, la mobilité des chaînes de polymères est suffisante pour permettre leur insertion dans l'espace interfoliaire de l'argile. Ces conditions sont nécessaires mais non suffisantes. En effet, la compatibilité entre la matrice et la surface de l'argile doit être favorisée pour répondre aux conditions thermodynamiques préalablement citées.

Dans la plupart des études, un cisaillement est imposé en même temps que le polymère est fondu car l'intercalation est accélérée par une diminution de la taille des particules. Le cisaillement permet donc de désagglomérer les cristallites puis d'en diminuer la taille (c et d).

La polymérisation in situ semble être plus efficace que la voie solvant ou la voie fondue pour réaliser des nanocomposites polypropylène/argile possédant une morphologie exfoliée [28]. Toutefois, les équipements disponibles au laboratoire ne sont pas dimensionnés pour synthétiser les quantités de polymère nécessaires aux opérations de filage. Quant à comparer la voie fondue et la voie solvant, cette dernière présente le désavantage de pouvoir entraîner une diminution de la dispersion de l'argile lors de l'évaporation du solvant. De plus, parmi les procédés de synthèse détaillés ci-dessus, l'intercalation en voie fondue a la préférence des industriels. D'une part, elle ne requiert pas l'emploi de solvants. D'autre part, elle présente l'avantage d'être compatible avec les procédés industriels déjà couramment utilisés pour incorporer des charges traditionnelles et permet de surcroît une synthèse en continue des matériaux. Par conséquent, c'est ce type de synthèse qui a été utilisé lors de l'élaboration des matériaux étudiés dans cette thèse.

II.2 - Morphologie des composites à base d'argile lamellaire

II.2.1 - Définition des différentes morphologies

Lorsque l'on introduit une argile lamellaire dans une matrice thermoplastique, différentes morphologies peuvent être générées. Elles sont au nombre de trois et sont la résultante de différents facteurs qui seront abordés au point II.2.3 de cet état de l'art. Une représentation schématique des différentes morphologies est donnée **Figure A.7** :

- (a) : L'argile est dispersée dans la matrice polymère sous forme de particules primaires ou d'agglomérats. Il n'y a aucune insertion de chaînes polymères dans l'espace inter-feuillet. Par conséquent, la distance interfoliaire h_0 de l'argile reste identique à sa valeur d'origine. On parle alors de **microcomposite**.

- (b) : L'argile est dispersée dans la matrice polymère sous forme de tactoïdes. Des chaînes polymères s'intercalent alors dans l'espace inter-feuillet entraînant une augmentation de la distance interfoliaire ($h > h_0$), tout en maintenant la structure stratifiée de l'argile. On parle alors de **nanocomposite intercalé**.

- (c) : Les feuillets d'argile sont complètement séparés (délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère. On parle alors de **nanocomposite exfolié**.

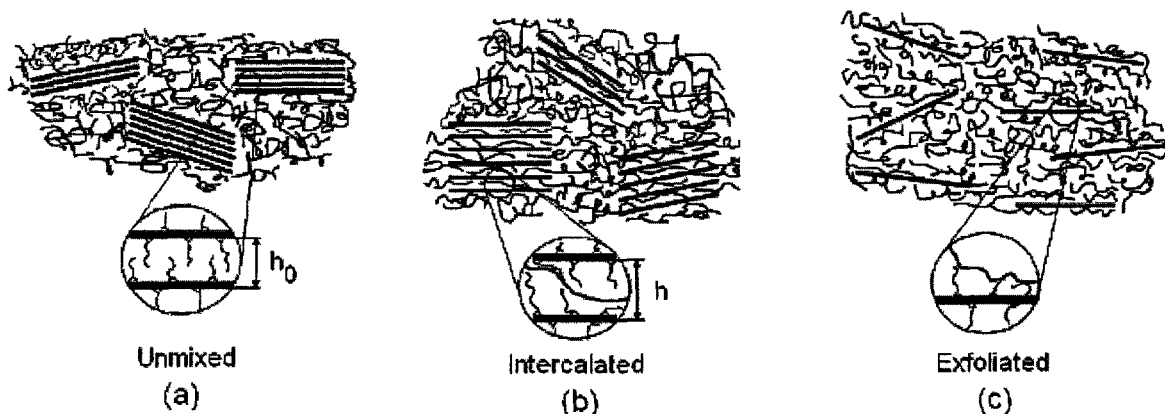


Figure A.7 : Les différentes morphologies des composites polymères / argile lamellaire [29].

Il convient de noter dans un premier temps que ces termes décrivent uniquement la dispersion à l'échelle des feuillets sans indiquer si la dispersion de l'argile est homogène ou non à l'échelle micrométrique. Cela peut compliquer l'interprétation entre les propriétés obtenues et la structure. Le second point à retenir est que ces morphologies sont théoriques. Dans la plupart des cas il est rare d'obtenir une exfoliation totale des feuillets. En effet, des feuillets exfoliés peuvent coexister au sein du polymère avec des tactoïdes. Plus généralement, les trois morphologies peuvent exister simultanément à différents endroits dans la matrice.

II.2.2 - Méthodes de caractérisation de la morphologie

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que les morphologies des composites polymère / argile peuvent se révéler relativement complexes et influencer directement sur les propriétés finales du matériau. Pour étudier la morphologie de ces matériaux, diverses techniques peuvent être employées. Les plus utilisées se basent sur la microscopie et sur l'utilisation des rayons X. De façon plus marginale on a recours aussi à d'autres techniques telles que la rhéologie et la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN).

II.2.2.1 - Techniques de microscopie

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie, basée sur la diffraction des électrons. Elle est sans aucun doute la méthode la plus utilisée pour étudier la dispersion des charges car elle permet une visualisation directe de la morphologie. Le polymère chargé est découpé en section ultra fine. Les coupes obtenues sont alors placées sous un faisceau d'électrons pour être analysées. Dans la plupart des études, cette technique est utilisée uniquement de façon qualitative. Cependant des techniques d'analyse d'images permettent de réaliser des études quantitatives. *Vermogen* a ainsi pu caractériser, au cours de ses travaux de thèse, l'état d'exfoliation et de dispersion des argiles [30]. Les mesures réalisées lui ont permis de déterminer différents paramètres tels que l'épaisseur moyenne, la longueur et le facteur de forme de chaque classe de tactoïdes ainsi que leurs proportions relatives et la distance moyenne entre deux tactoïdes adjacents.

D'autres techniques de microscopie sont parfois utilisées pour étudier la morphologie des nanocomposites.

On peut citer la microscopie à force atomique (AFM) [31] qui par une mesure des forces d'interactions entre une micro pointe et la surface de l'échantillon à analyser permet d'en déterminer la structure. Le mode contact intermittent « tapping » est le plus utilisé pour obtenir un contraste suffisant entre deux matériaux de dureté différente. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est non destructive contrairement aux mesures par MET qui peuvent occasionner des modifications de structure pendant la mesure [32]. Le principal inconvénient est la résolution de l'appareil. En effet, bien que la résolution verticale soit de l'ordre de l'angström, la résolution latérale est quant à elle de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cela empêche donc de démontrer clairement l'état d'exfoliation.

Citons en dernier lieu une technique originale : la microscopie confocale à fluorescence. *Langat et al.* ont démontré la possibilité d'obtenir des informations quantitatives sur la dispersion d'argile à l'échelle mésoscopique [33]. Pour y parvenir, ils ont ajouté un traceur optique lors de la modification d'une montmorillonite sodique naturelle. Un nanocomposite à base de résine époxy a ensuite été réalisé et étudié à l'aide d'un microscope à confocale à balayage laser (LSCM). La différence d'intensité de fluorescence émise par le traceur optique après son excitation par un laser permet alors de différencier les charges de la matrice.

II.2.2.2 - Techniques basées sur l'utilisation des rayons X

Deux techniques basées sur l'utilisation des rayons X peuvent être utilisées pour étudier l'intercalation de chaînes de polymères entre les feuillets d'argile. Ces deux méthodes sont : la diffraction des rayons X (DRX) [34] et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [35].

Des deux méthodes, la diffraction des rayons X est sans aucun doute la méthode la plus employée. Les résultats s'expriment sous forme d'un diffractogramme présentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction (2θ). La connaissance de l'angle de diffraction permet ensuite de remonter à la distance entre les feuillets (d) grâce à la loi de Bragg présentée ci-dessous.

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Équation A.1}$$

où θ est l'angle incident, n est l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

Cependant dans certains cas, l'analyse des spectres de diffraction X ne permet pas de conclure sur la morphologie du nanocomposite. C'est notamment le cas lorsque le pic caractéristique de l'argile disparaît. Deux explications sont alors à même d'expliquer cela :

- ❑ Exfoliation des feuillets d'argile
- ❑ Forte désorganisation de la charge au sein du polymère

La diffusion des rayons X aux petits angles est quant à elle utilisée lorsque la distance interfoliaire devient trop importante pour être mesurée par DRX. Le calcul de cette distance diffère mais le but reste identique : comparer la distance interfoliaire de l'argile avant et après son incorporation dans la matrice polymère pour déterminer le degré d'intercalation.

Bien que la diffusion des rayons X aux petits angles soit une méthode plus précise que la DRX, dans la mesure où elle permet de mesurer des distances interfolaires sur un domaine beaucoup plus large, elle se révèle toutefois nettement plus complexe dans sa mise en œuvre.

II.2.2.3 - La rhéologie

Les mesures viscoélastiques des nanocomposites étant très sensibles à l'état de dispersion des argiles, plusieurs études se sont donc attachées à quantifier la dispersion et/ou le degré d'exfoliation de l'argile au cœur du polymère. Ainsi, *Zhao et al.* ont démontré une incidence du nombre de particules par unité de volume sur les mesures rhéologiques [36]. *Wagener et al.* ont quant à eux développé une mesure semi-quantitative du degré d'exfoliation [37]. Pour finir, *Durmus et al.* ont abouti à une mesure du rapport de forme de l'argile [38].

II.2.2.4 - La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide peut être utilisée pour obtenir une information quantitative sur la dispersion de l'argile. Cette méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation longitudinale du proton, T_1^H . La présence de cations Fe^{3+} paramagnétiques dans les couches d'alluminosilicate va induire la formation de puits de relaxation à la surface des feuillets d'argile. Le T_1^H du proton le plus proche est alors modifié. La diffusion de spin assure ensuite la propagation de cette augmentation locale de relaxation à des protons plus éloignés. *Bourbigot et al.* [39-40] ont utilisé cette méthode pour caractériser la dispersion d'argile dans différentes matrices. Pour ce faire, ils ont défini deux paramètres : f et ε représentant respectivement l'aire interfaciale polymère/argile et le degré d'homogénéité caractérisant la distribution des plaquettes d'argile. Cette méthode présente cependant quelques limitations.

Ainsi *Samyn* [41] a montré durant sa thèse que la présence dans un nanocomposite polyamide/argile d'un retardateur de flamme composé d'un mélange de polyphosphate de mélamine et d'un sel de phosphinate d'aluminium, conduit à la sous-estimation des deux paramètres préalablement cités.

II.2.2.5 - Conclusions

Comme nous avons pu le voir tout au long de cette partie, il existe de nombreuses méthodes, plus ou moins originales, pour identifier la morphologie des nanocomposites. Les deux techniques principalement utilisées sont la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffraction des rayons X (DRX). Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de nous limiter à des analyses de MET qui nous permettent une observation directe de la morphologie. Ce choix a d'une part été guidé par une question de coûts et d'autre part certains auteurs ont mis en évidence les limitations des analyses DRX. On peut citer en particulier *Eckel et al.* [42]. Après avoir analysé des nanocomposites à base de nylon, d'oléfine ou d'uréthane par MET et DRX, ces derniers ont montré que les analyses DRX étaient inférieures aux analyses MET pour évaluer la dispersion et l'exfoliation de l'argile au sein de la matrice. En dernier lieu, ils ont souligné que des faibles quantités d'argile, des phénomènes d'orientation préférentielle, ou encore la présence de morphologie intercalée / exfoliée sont des facteurs susceptibles d'occasionner des erreurs de mesure par DRX.

II.2.3 - Facteurs influençant la morphologie

Comme nous l'avons mentionné au point II.2.1, les mélanges polymère/argile sont classifiés en trois catégories selon l'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice. Dans le cas de la réalisation de ces composites par une technique de mélange à l'état fondu, la morphologie finale va dépendre d'un certain nombre de paramètres que nous allons maintenant évoquer.

II.2.3.1 - La polarité de la matrice

Le choix de la matrice semble prépondérant dans l'obtention de telle ou telle morphologie.

La polarité de la matrice a souvent été utilisée pour expliquer le type de morphologie rencontrée.

En effet, de nombreux travaux ont mis en exergue que les feuillets d'une argile modifiée par un surfactant de type alkyl-ammonium se dispersent très bien dans une matrice polaire comme le polyamide et de façon moins satisfaisante dans une matrice apolaire comme le polypropylène. Pour remédier à ce problème, de nombreux auteurs ont alors fait le choix d'ajouter un polymère présentant des groupements polaires le long de sa chaîne. **L'introduction de ce compatibilisant a pour but d'améliorer les interactions entre l'argile et la matrice.** L'intercalation est en effet favorisée lorsque les interactions entre le polymère et l'argile surpassent celles entre le surfactant et l'argile.

Dans le cas du polypropylène, l'agent de couplage utilisé est souvent un polypropylène fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique.

Garcia-Lopez et al. [43] ont comparé l'efficacité de deux compatibilisants : un polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA, 1,2% MA) et un polypropylène modifié par du maléate de diéthyle (PPgDEM, 0,9% DEM), pour réaliser des nanocomposites polypropylène/argile. Les résultats obtenus par DRX sur des nanocomposites mis en œuvre à partir de deux argiles modifiées : une montmorillonite (I30.TC) et une bentonite (BC18), indiquent des niveaux d'intercalation relativement indépendants du type de fonction greffée et ce pour les deux argiles testées (cf. **Tableau A.3**).

Argile Compatibilisant	BC18 (2,99 nm)	I30.TC (2,52 nm)
PPgDEM	3,26 nm	2,90 nm
PPgMA	3,21 nm	2,82 nm

Tableau A.3 : Détermination par DRX des distances interfoliaires de deux argiles (BC18 ET I30.TC) contenues dans des nanocomposites de PP réalisés avec deux compatibilisants : PPgDEM ou PPgMA (d'après [43]).

En revanche les analyses MET ont montré que la présence d'anhydride maléique donne les meilleurs résultats. En effet, les nanocomposites réalisés à partir de PPgMA présentent plus de feuillets exfoliés que ceux réalisés à partir de PPgDEM. Ces derniers contiennent plus de tactoïdes alors que ceux mis en œuvre avec du PPgMA ont une morphologie intercalée/exfoliée.

Lopez-Quintanilla et al. [44] ont confirmé le choix du PPgMA en étudiant l'influence de trois polypropylènes fonctionnalisés sur la dispersion d'argile dans une matrice polypropylène. Ils ont montré que l'emploi d'un polypropylène greffé par du méthacrylate de glycidyle (PPgGMA) ou de l'anhydride maléique (PPgMA) permet effectivement d'obtenir une meilleure dispersion en comparaison de l'utilisation de polypropylène greffé par de l'acide acrylique (PPgAA).

La polarité étant liée au **taux de greffage**, divers travaux se sont penchés sur l'influence de ce dernier au niveau de l'intercalation de la matrice polymère [45,46,47].

Ces travaux, bien que faisant varier simultanément la masse molaire du compatibilisant et la teneur en anhydride maléique, ont montré que la **distance interfoliaire augmente avec une augmentation de la teneur en anhydride maléique**. Toutefois, cette dernière **ne doit pas dépasser une certaine limite** pour ne pas rendre immiscible l'agent compatibilisant et la matrice polymère.

Boucard [48] a validé ces hypothèses en étudiant deux compatibilisants de masse molaire équivalente (88500 g/mol et 95000 g/mol) dont les taux en anhydride maléique sont respectivement de 1,4% et 0,55%. Il a montré d'une part que le meilleur résultat est obtenu avec le taux de greffage le plus important. D'autre part, il a mis en lumière que l'utilisation d'un polypropylène fortement greffé (2,9 % d'anhydride maléique) mais de faible masse molaire (9100 g/mol) ne permet pas la dispersion des argiles organophiles dans la matrice. Il explique ce résultat par une éventuelle séparation de phase entre le compatibilisant et la matrice polypropylène.

II.2.3.2 - La rhéologie de la matrice

Un certain nombre d'études se sont attachées à éclaircir l'impact de la rhéologie de la matrice sur la morphologie des nanocomposites. Parmi ces études, on peut citer celle menée par *Fornes et al.* [49] ainsi que celle réalisée par *Gianelli et al.* [50] :

- *Fornes et al.* ont étudié l'influence de la masse molaire de la matrice sur la morphologie d'un nanocomposite polyamide-6/argile obtenu en voie fondue. Ils ont montré que l'exfoliation des lamelles d'argile est améliorée à mesure que la masse moléculaire de la matrice polyamide augmente. Selon eux, l'augmentation de viscosité induit un accroissement des contraintes sur l'empilement des feuillets d'argile et en facilite donc la séparation.

- *Gianelli et al.* ont réalisé une étude similaire sur des nanocomposites polypropylène/argile et ont trouvé un effet antagoniste. Les auteurs émettent l'hypothèse que l'exfoliation est commandée par un phénomène de diffusion des chaînes de polypropylène dans l'espace interfoliaire.

Les deux hypothèses évoquées, **contribution mécanique et diffusion des chaînes macromoléculaires**, influencent la morphologie et contribuent, sans doute, ensemble à différents degrés selon la matrice et les conditions de mise en œuvre employées.

II.2.3.3 - Les conditions de mise en œuvre

Après avoir géré l'affinité entre la matrice et l'argile pour permettre l'intercalation des feuillets, l'application d'un cisaillement est nécessaire pour parvenir à un état d'exfoliation satisfaisant.

Deux types d'outils sont généralement employés à cet effet : le mélangeur interne et l'extrudeuse. *Dennis et al.* [51] ont pour la première fois essayé de relier la morphologie de nanocomposites polyamide-6/argile avec différents paramètres de mise en œuvre :

- Type d'extrudeuse : monovis, bi-vis (co-rotative interpénétrée, contrarotative interpénétrée ou non interpénétrée)
- Profil de vis
- Temps de résidence

Les auteurs reconnaissent que la variation des conditions opératoires n'est pas suffisante pour élucider clairement l'influence des différents paramètres. Un certain nombre de paramètres tels que le débit d'alimentation, le profil de température ainsi que la vitesse des vis n'ont en effet pas été étudiés.

Plus récemment, plusieurs auteurs se sont intéressés à la variation des conditions opératoires lors de la réalisation de nanocomposites polypropylène/argile [52,53,54,55]. En plus des paramètres cités un peu plus haut, ils ont fait varier les protocoles de mélange (un ou plusieurs passages en extrusion, une ou plusieurs zones d'alimentation, etc.). Compte tenu des différences entre chaque étude, il est difficile de tirer une conclusion unique. Il semble néanmoins indispensable de trouver un compromis entre un temps de résidence suffisant pour assurer la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace interfoliaire et un cisaillement minimum pour pouvoir séparer les feuillets. C'est pourquoi nous nous sommes imposés une vitesse relativement faible de 100 tr/min pour la rotation des vis.

II.2.3.4 - Conclusions

Les morphologies des nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire sont au nombre de trois : microcomposite, nanocomposite intecalé et nanocomposite exfolié. De plus, les facteurs influençant la morphologie des nanocomposites sont multiples et il est difficile de les isoler les uns des autres pour comprendre les phénomènes mis en jeu. Pour obtenir un **nanocomposite exfolié**, il faut donc optimiser, en théorie, d'une part les **facteurs physico-chimiques** et d'autre part ceux relevant du **procédé de mise en oeuvre**. Cependant, des restrictions peuvent survenir en raison du procédé et des outils utilisés. Ainsi, nous avons vu que la rhéologie de la matrice impacte la morphologie. Toutefois, notre procédé de filage nous oblige à utiliser un polypropylène dans une gamme de fluidité donnée (MFI ~ 25 g/10min). De même le cisaillement semble être un paramètre important. Or, comme chacun le sait, le cisaillement est fonction du profil de vis adopté. Cependant, nous ne disposons que d'un unique profil de vis qui n'est sans aucun doute pas à même de conférer le cisaillement maximum. En ce qui concerne, l'argile nous avons choisi une référence dont le traitement organique est régulièrement référencé dans la littérature traitant des nanocomposites polypropylène/argile. Pour le compatibilisant, nous avons opté pour un composé de masse molaire moyenne ayant un taux de greffage suffisamment élevé sans pour autant laisser présager une immiscibilité avec la matrice.

III - Propriétés des nanocomposites polymère / argile

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéressons à l'introduction d'argile lamellaire dans une matrice polypropylène en vue d'améliorer les propriétés macroscopiques de ce polymère. Il est donc tout naturel de faire un état de l'art des propriétés qui peuvent potentiellement être modifiées par l'ajout d'argile dans une matrice thermoplastique. Les études bibliographiques présentent les nanocomposites polymère/argile comme des matériaux multifonctionnels. En effet, une amélioration simultanée de plusieurs propriétés est généralement mise en évidence. Toutefois, nous les présenterons de manière distincte et donnerons les points clés pour en comprendre les améliorations. Etant donnée l'étendue de la bibliographie afférente à ce sujet, nous nous appuierons plus particulièrement sur diverses synthèses réalisées [17,56,57] et nous nous focaliserons sur les nanocomposites polypropylène/argile. Nous concluons cette partie en jetant un œil attentif sur les propriétés obtenues lors de la mise en oeuvre des nanocomposites sous forme de filaments.

III.1 - Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanocomposites thermoplastiques à base d'argile lamellaire ont fait l'objet de nombreuses études, aussi bien en mode statique que dynamique. Diverses propriétés ont ainsi été étudiées :

- ❑ Les propriétés mécaniques en traction
- ❑ Les propriétés mécaniques en flexion
- ❑ La résistance au choc
- ❑ La température de fléchissement sous charge
- ❑ ...

Nous nous sommes attardés plus particulièrement sur des études menées en traction uniaxiale. Elles ont généralement mis en évidence une **augmentation de la rigidité** de la matrice polymère par l'ajout d'argile. Toutefois, cette augmentation du module d'Young s'accompagne dans la plupart des cas d'une **diminution de la ductilité**. En ce qui concerne la contrainte à la rupture, elle est sans aucun doute la propriété la plus sensible suivant le type de polymère utilisé du fait de la modification des interactions matrice/charge.

Les propriétés mécaniques des composites, micro ou nano, sont en effet dépendantes de la matrice elle-même mais également de la charge. Malheureusement une étude des propriétés intrinsèques des différents constituants du nanocomposite n'est pas suffisante pour en expliquer les propriétés finales. De nombreux autres paramètres tels que la morphologie du nanocomposite (cf. III.1.1.), la structure cristalline de la matrice (cf. III.1.2.) et les interactions polymère/argile (cf. III.1.3.) entrent en considération. Nous aborderons principalement ces trois points dans les trois paragraphes suivants.

III.1.1 - Influence de la dispersion des feuillets

III.1.1.1 - La nécessité d'exfolier ?

L'énonciation suivante est généralement faite : « **l'exfoliation est le facteur déterminant pour expliquer l'amélioration de la rigidité du nanocomposite** ».

Cette affirmation se confirme si l'on compare un nanocomposite polyméthylméthacrylate/argile qui présente une structure plutôt intercalée avec un nanocomposite polyamide/argile qui a une morphologie exfoliée. En effet, ce dernier présente une amélioration considérable du module d'Young alors que le module du premier n'augmente que très peu. Cependant l'étude de deux matrices différentes ne permet pas d'exclure de possibles différences d'interactions matrice/charge.

Koo et al. [58] ont mis en œuvre des nanocomposites polypropylène greffé anhydride maléique/argile en utilisant deux polymères de masse molaire différente mais possédant les même taux d'anhydride maléique. Ils ont ainsi obtenu une morphologie intercalée avec le PPgMA de faible masse et une morphologie exfoliée avec celui de haute masse. Des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées et le rapport du module de conservation du nanocomposite sur celui de la matrice a été calculé. Les résultats ont montré une nette amélioration de ce rapport pour les nanocomposites exfoliés. Cela confirme la nécessité d'exfolier pour améliorer les propriétés mécaniques.

III.1.1.2 - Orientation des feuillets

L'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites est généralement attribuée à la dispersion des plaquettes d'argile à l'échelle nanométrique. En outre, ces propriétés dépendent également de la taille, de la forme et de l'orientation du renfort dans la matrice. *Galgali et al.* [59] ont étudié l'effet de ce dernier paramètre sur le module en traction de nanocomposites réalisés à partir de polypropylène syndiotactique. Ils ont ainsi pu trouver une **corrélation entre l'orientation de l'argile et le module**. Ils ont en effet montré que le module augmente à mesure que le degré d'orientation de la charge augmente. *Weon et al.* [60] ont également confirmé cette hypothèse en s'intéressant à un nanocomposite polyamide-6/argile.

III.1.2 - Influence de la structure cristalline de la matrice

Les feuillets d'argile peuvent avoir une **incidence directe sur la structure cristalline de la matrice** et donc potentiellement **modifier les propriétés mécaniques** finales du nanocomposite.

La charge a la possibilité d'affecter la cristallisation de la matrice. Il n'est pas rare de lui voir attribuer le rôle d'**agent nucléant**. *Medellin-Rodriguez et al.* [61] ont montré cet effet sur des nanocomposites polypropylène/argile sans emploi d'agent compatibilisant. L'effet de cet agent semble faire débat. Ainsi certains auteurs [55,62] lui attribuent un rôle non négligeable alors que d'autres [63] montrent qu'il a un effet minime sur la cristallisation du polypropylène.

La taille et la forme des cristallites peuvent donc être modifiées. Des changements plus importants peuvent également apparaître. Des **modifications de conformation** peuvent en particulier survenir. Cela a d'ailleurs été largement signalé dans le cas d'une matrice polyamide-6 où la présence d'argile peut générer l'apparition d'une phase cristalline de type γ . Les mentions dans le cas d'une matrice polypropylène sont nettement plus rares. *Nam et al.* [64] ainsi que *Medellin-Rodriguez et al.* [61] ont néanmoins mis en évidence l'apparition d'une phase cristalline de type β en présence d'argile. Ces observations ont été faites respectivement dans une matrice polypropylène greffé anhydride maléique et dans une matrice polypropylène isotactique.

III.1.3 - Influence des interactions polymère/argile

Les interactions polymère/argile sont très importantes pour expliquer les propriétés mécaniques. Elles vont en effet conditionner le transfert de contraintes entre la matrice et le renfort.

Le **polymère** va donc avoir une importance considérable car il va **influencer sur le type d'interactions réalisables**. Ainsi, dans le cas d'un nanocomposite polyamide-6/argile, un consensus existe pour expliquer l'amélioration du module d'Young. Il s'agit de la création de fortes interactions entre la matrice et les feuillets du silicate via la formation de liaisons hydrogène [17].

Dans le cas de nanocomposites polypropylène/argile, le choix du groupement fonctionnel greffé au compatibilisant va se révéler primordial. *Lopez-Quintanilla et al.* [44] ont montré qu'en plus d'améliorer la dispersion de l'argile (voir paragraphe II.2.3.1.), l'ajout de PPgGMA ou PPgMA permet d'améliorer le module d'Young comparativement à l'utilisation de PPgAA. Ils attribuent cela à la présence d'un cycle pouvant s'ouvrir et réagir avec l'argile à température élevée. Le choix du polypropylène greffé anhydride maléique comme agent de couplage s'explique donc tout naturellement. Cependant son mode d'action n'est pas encore bien défini. Différentes explications ont vu le jour dans la littérature. Les groupements anhydrides maléiques sont ainsi susceptibles d'interagir avec l'argile par :

- la formation de liaisons covalentes ou hydrogène
- des interactions dipôle/dipôle
- des interactions acide/base

Dans un second temps, l'argile et plus particulièrement **l'organomodifiant utilisé va influencer l'adhésion polymère/charge** et par conséquent les propriétés mécaniques.

Fornes et al. [65] se sont donc consacrés à comprendre les relations entre les propriétés en traction d'un nanocomposite à base de polyamide-6 et la structure chimique de différents organomodifiants de type alkyl-ammonium. Ils se sont intéressés en particulier à l'influence du nombre de chaînes alkyles, du groupement fonctionnel et du taux de surfactant.

□ Le nombre de chaînes alkyles :

Ils ont montré que le polyamide renforcé par une argile organiquement modifiée par un surfactant contenant deux longues chaînes alkyles présente des propriétés mécaniques inférieures à celui dont l'argile est modifiée par un surfactant n'en contenant qu'une seule. Pour expliquer cela, les auteurs rappellent que le polyamide est relativement polaire et qu'il est par conséquent capable de former de nombreuses liaisons hydrogène avec la surface de l'argile. Ils ont donc conclu que la baisse des propriétés mécaniques découle d'une diminution du nombre de ces liaisons hydrogène. Ils attribuent cette diminution à la présence des deux chaînes alkyles qui limite l'accès des chaînes de polyamide à la surface de l'argile.

□ Le groupement fonctionnel :

Les auteurs ont montré que les fonctions portées par l'organomodifiant jouent également un rôle sur les propriétés mécaniques. Ils ont mis en évidence que la présence de groupements méthyles est préférable à celle de groupements hydroxy-éthyles. Ils expliquent d'une part que les groupements hydroxy-éthyles occupent davantage de place que les groupements méthyles et d'autre part que les fonctions OH sont attirées par les atomes d'oxygène de l'argile et font que les groupements hydroxy-éthyles se localisent préférentiellement à sa surface. Il résulte donc une diminution des interactions entre l'argile et le polyamide par l'utilisation de l'organomodifiant portant les groupements hydroxy-éthyles.

□ Le taux de surfactant :

Les auteurs ont fait varier la concentration en surfactant et ont montré qu'elle avait peu d'influence sur le module du nanocomposite pour des taux de renfort faibles ($\leq 3\%$). Pour des taux supérieurs, l'excès d'organomodifiant entraîne une légère diminution du module. Par contre, l'excès d'organomodifiant a pour conséquence une augmentation de l'allongement à la rupture, explicable par la plastification de la matrice, et une diminution significative de la contrainte au seuil d'écoulement. Ce dernier effet peut être attribué à la création d'une faible interface entre la matrice et la surface de l'argile. *Limpanart et al.* [66] ont quant à eux montré qu'un excès d'organomodifiant peut totalement empêcher la formation d'un nanocomposite à base de polystyrène. La raison est selon eux qu'un excès de surfactant diminue la mouillabilité de la surface des silicates par la matrice.

Zhang *et al.* [67,68] ont également montré l'influence d'un excès d'organomodifiant. Ils ont réalisés des nanocomposites polypropylène/argile, non pas en utilisant des argiles modifiées par des sels d'ammonium comme il a été mentionné dans le paragraphe I.2. mais en utilisant des montmorillonites sodiques qu'ils ont modifiées à l'aide d'oligomères. Ils constatent alors une diminution des propriétés mécaniques et plus particulièrement un effet plastifiant qu'ils attribuent à une présence d'organomodifiant nettement supérieure à celle rencontrée habituellement pour les argiles commerciales (la partie organique est 3 à 4 fois supérieure à la partie inorganique).

III.2 - Stabilité thermique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de l'argile sur la stabilité thermique des nanocomposites. Cette propriété a fait récemment l'objet de deux synthèses bibliographiques [69,70].

La stabilité thermique est généralement caractérisée par des analyses thermogravimétriques. La perte de masse des systèmes polymère/argile est suivie en fonction d'une rampe de température sous diverses atmosphères. Elle est ensuite comparée à la perte de masse du polymère seul. Dans la plupart des cas, les auteurs constatent une **augmentation de la température de décomposition** du polymère lors de l'ajout d'une fraction d'argile.

Plusieurs effets peuvent expliquer ces changements :

- La création d'un « labyrinthe » dans la matrice qui limite d'une part la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du nanocomposite et d'autre part restreint la diffusion des gaz pendant la dégradation.
- La réduction de la conduction de la chaleur.
- La création d'une couche carbonée « char » qui protège l'échantillon de la chaleur et réduit le taux de perte de masse au cours de la décomposition thermique.
- L'apparition de réactions de dégradation secondaire dues à l'emprisonnement d'espèces chimiques entre les feuillets d'argile. En conséquence, certaines voies de dégradation pourraient être favorisées, ce qui conduirait à une carbonisation plus importante. Il est également suggéré un effet catalytique de l'argile favorisant la formation d'un « char ». Ce dernier effet est encore sujet à caution.

III.3 - Propriétés feu

Différentes formulations retardatrices de flamme pour le polypropylène ont été établies depuis les années 60. *Zhang et al.* [71] ont évalué cinq principaux systèmes retardateurs de flamme pouvant être inclus dans des fibres.

Selon eux, la tenue au feu du polypropylène peut être améliorée de l'une des façons suivantes :

- En changeant les réactions de pyrolyse pour former une couche carbonnée qui permet de bloquer la chaleur et de réduire la formation de produits volatils en protégeant le polymère de plus amples oxydations. Cette méthode pose cependant de réels défis car le polymère n'a pas de chaînes latérales réactives dont l'élimination entraînerait la formation de char.
- En inhibant la formation de radicaux.
- En ajoutant certains additifs minéraux hydratés qui pendant leurs décompositions libèrent de l'eau diminuant ainsi la chaleur et diluant les combustibles volatils.
- En modifiant la structure du polymère pour changer sa procédure de décomposition et/ou améliorer sa compatibilité avec d'autres retardateurs de flamme.
- En ajoutant des additifs ayant des propriétés intumescents.

Les auteurs ont pointé du doigt un certain nombre de restrictions pour différents systèmes retardateurs de flamme (taux trop importants, difficultés lors du process, etc.) mais ont néanmoins laissé la porte ouverte à l'utilisation de nanoparticules et plus particulièrement à l'emploi d'argiles lamellaires. Le cône calorimètre est souvent pris comme test de référence pour en évaluer l'efficacité. Les essais réalisés laissent alors à penser que l'introduction de ces nanocharges est efficace puisque des **réductions significatives ont pu être observées au niveau du pic de débit calorifique (PRHR)**. Le **Tableau A.4** rassemble les résultats obtenus pour différentes études menées sur des nanocomposites polypropylène/argile pour illustrer ce propos.

Matrice	Argile modifiée (%)	Taux de charge inorganique calculé (%)	Irradiance du cône (kW/m ²)	Réduction PRHR (%)	Morphologie	Ref
PPgMA	4	?	35	75	Intercalée/exfoliée	[72]
PPgMA	5	?	35	69	Immiscible/intercalée /exfoliée	[73]
PPgMA	5	?	50	52	Intercalée/exfoliée	[74]
PP	12	3	35	12	Immiscible/intercalée /exfoliée	[67]
PP	10	3	35	37	Immiscible/intercalée	[68]
PP	8	3	35	31	Intercalée	[75]
PP	5	?	35	66	Immiscible/intercalée	[76]
PP + PPgMA (65,9% / 25,6%)	8,5	~ 5	35	65	Intercalée/exfoliée	[77]
PP + PPgMA (72% / 21%)	7	~ 4,3	35	59	Intercalée/exfoliée	[47]

Tableau A.4 : Réduction du pic de RHR par rapport à la matrice vierge pour différents nanocomposites dont la matrice est à base de polypropylène.

La diminution du pic de chaleur dégagée est généralement attribuée à la **formation à la surface du polymère d'un char** pendant la pyrolyse et la combustion, char qui constitue une **barrière au transfert de masse et de chaleur**.

De plus, il a été montré que la diminution du pic de chaleur dépend de la qualité du char. Dans le cas d'un nanocomposite polypropylène/argile, la présence de polypropylène greffé anhydride maléique dans le système va fortement influencer sur la qualité de cette couche protectrice [78].

Les quelques résultats regroupés dans le **Tableau A.4** confirment l'utilité du PPgMA pour l'obtention d'une amélioration du comportement au feu des nanocomposites polypropylène/argile. Il serait certes judicieux de pouvoir comparer des résultats pour des taux de charge inorganique constants, cependant les baisses les plus significatives du pic de RHR ont été constatées sans conteste en présence de PPgMA. Une deuxième remarque peut être faite à partir de ces quelques études : pour améliorer les propriétés de tenue au feu, l'argile doit être dispersée à l'échelle nanométrique sans pour autant que les feuillets soient totalement délaminés. En l'absence de PPgMA, des résultats divergents ont été obtenus. Ainsi *Zhang et al.* ont mesuré des réductions du pic de RHR de 12 à 37% en fonction du traitement organique employé pour modifier l'argile ([67], [68] [75]). En revanche, *Qin et al.* ont obtenu une diminution nettement plus significative (66%) du pic de RHR [76]. Les argiles utilisées et les techniques de mise en œuvre sont différentes mais les morphologies des nanocomposites sont à peu de chose près identiques. Du moins, le nanocomposite réalisé par *Qin et al.* ne possède pas une dispersion de l'argile supérieure, susceptible d'expliquer de si grandes différences de comportement. Il faut

peut être se pencher sur le type d'échantillon testé au calorimètre à cône. En effet, les plaques utilisées par *Qin et al.* ont une épaisseur de 10 mm alors que celles employées par *Zhang et al.* n'ont qu'une épaisseur de 3 mm. Par conséquent, la quantité d'argile présente est plus importante dans les échantillons les plus épais.

La plupart des auteurs supposent que les feuillets d'argile sont capables de migrer à la surface du polymère fondu au cours de la combustion et de former une couche protectrice [79]. Si l'on considère cette hypothèse comme exacte, cela pourrait expliquer les différences de comportement obtenu. En effet, pour des échantillons d'épaisseur trop faibles, on peut imaginer que la barrière protectrice formée à la surface de l'échantillon par les feuillets d'argile ne soit pas suffisante pour isoler le reste du polymère.

III.4 - Autres propriétés

Le but de ce paragraphe est de montrer que d'autres propriétés peuvent être affectées par l'introduction d'argiles lamellaires dans des polymères. Nous en recenserons une partie sans pour autant nous y attarder. Parmi les propriétés pouvant être modifiées, on retrouve donc :

□ Les propriétés barrières [80]

Un certain nombre de travaux ont montré la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz. L'amélioration des propriétés barrières a été expliquée par la formation d'un « chemin tortueux » qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère. La perméabilité dépend donc du pourcentage d'argile dans la matrice, de son degré de dispersion (structure exfoliée > structure intercalée) et de son orientation.

□ Les propriétés optiques [81]

Les auteurs ont mis en évidence par des analyses de spectrophotométrie sur des nanocomposites polypropylène/argile que la présence de charge modifie la transparence sans toutefois la faire disparaître totalement.

□ Les propriétés tinctoriales [82]

Razafimahefa et al. ont montré que la présence d'argile dans des fibres de polyamide-6 peut affecter positivement ou négativement le processus de teinture selon le type de colorant employé (colorant dispersé, acide ou métallique).

III.5 - Propriétés des filaments nanocomposites

Mise à part l'étude des propriétés tinctoriales, l'ensemble des propriétés évoquées préalablement ont été mises en évidence sur des films ou des pièces moulées. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés apportées par les charges aux filaments ou aux structures textiles élaborées à partir de ces filaments. Le nombre d'études étant relativement faible, nous décrirons chacune d'entre elles en nous attachant particulièrement au mode de synthèse et de filage du nanocomposite. En effet, certains filaments décrits dans la littérature n'ont pas été réalisés à l'aide de machines de filage conventionnelles. Ils sont produits à partir de l'extrusion d'un jonc qui est ensuite étiré. « Les monofilaments » qui en découlent ne peuvent pas être utilisés pour mettre en œuvre des structures textiles car leurs diamètres peuvent atteindre plusieurs centaines de microns alors qu'en filage, le fil multifilament obtenu, est composé de monofilaments dont le diamètre est inférieur à 100 microns. Il existe, à l'opposé, des fibres dont le diamètre est de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Nous excluons du cadre de nos recherches ce dernier type de fibres produites par électrospinning [83].

Pour plus de clarté, nous avons choisi de présenter le résultat des études bibliographiques en fonction du type de polymère utilisé pour la mise en œuvre des filaments nanocomposites. Toutefois, avant d'entrer dans le vif du sujet, des précisions de vocabulaire s'imposent. On se perd facilement dans les dénominations. De plus, une certaine confusion est sans doute involontairement entretenue par les auteurs. C'est donc le moment de convenir d'une terminologie. Ainsi, on réservera, sauf notification particulière, le terme monofilament à l'obtention d'un jonc plus ou moins étiré en sortie d'extrusion et les termes fil ou multifilament aux filaments obtenus à partir de machines de filage.

III.5.1 - Les filaments nanocomposites à base de polyamide

Les premiers multifilaments nanocomposites ont été réalisés par *Bourbigot et al.* [84]. Un nanocomposite polyamide-6/argile est réalisé à l'aide d'une extrudeuse bi-vis corotative et est ensuite filé. Le fil produit est alors tricoté et testé (stabilité thermique, calorimètre à cône). Les propriétés de tenue au feu du tricot ont ensuite été étudiées. Elles dépendent d'une combinaison de facteurs : l'ignifugation des matériaux, la vitesse à laquelle la chaleur est dégagée lorsque le matériau brûle, la quantité de chaleur dégagée, l'étendue de la flamme, la production et la toxicité de la fumée, etc. Sur la **Figure A.8**, nous constatons une diminution de 40% du pic RHR du tricot élaboré à partir des filaments nanocomposites en comparaison du tricot de polyamide-6 vierge. Cela montre une amélioration sensible du comportement au feu des tricots contenant

l'argile. Le pic de quantité de fumée et d'oxyde de carbone dégagés diminue également fortement en présence d'argile. En revanche, l'ajout d'argile n'a pas que des avantages. En effet, l'ignition du matériau nanocomposite débute 50 secondes avant celle du matériau vierge. De plus, bien que les auteurs n'aient pas précisé les valeurs de THE (chaleur totale dégagée), nous pouvons estimer en comparant les aires non communes sous les 2 courbes que le PA-6 nanocomposite a un THE équivalent voire légèrement supérieur à celui du PA-6.

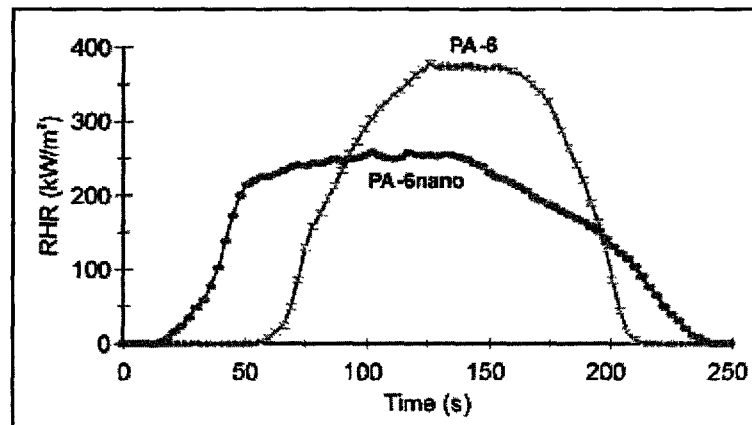


Figure A.8 : Courbes RHR de tricots de polyamide-6 vierge et de nanocomposite polyamide-6/argile (obtenues par calorimétrie à cône, à 35 kW/m^2) [84].

Yoon *et al.* [85] ont réalisé des multifilaments nanocomposites à base de PA-6 à partir d'une formulation commerciale contenant 5% d'argile. Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale ont ensuite été évaluées sur des filaments unitaires, ayant un diamètre de 10 à 20 microns, extraits du multifilament. Une augmentation de 33% du module d'Young par l'ajout de charge a été montrée. Mais, dans le même temps, la résistance à la rupture ainsi que l'allongement diminuent respectivement de 23% et 28%. Des multifilaments ont ensuite été testés par des analyses mécaniques dynamiques. Ces analyses ont révélé une augmentation du module de conservation E' (qui représente la rigidité et la composante élastique du matériau) pour le nanocomposite, surtout au dessus de la température de transition vitreuse. Cela tendrait à prouver que les plaquettes d'argile jouent un rôle clé dans la diminution de la mobilité moléculaire de la phase amorphe.

L'augmentation de la rigidité des multifilaments en présence d'argile n'a toutefois pas été confirmée par Ibanes *et al.* [86]. Ces derniers ont étudié les propriétés mécaniques et structurales de multifilaments de polyamide-6 contenant 1% d'argile organomodifiée. Pour y parvenir, des tests mécaniques couplés avec des analyses de diffusion des rayons X aux petits et grands angles ont été réalisés sur un fil constitué de dix filaments ayant un diamètre unitaire de l'ordre de 30 μm . Aucune variation notable au niveau de la structure cristalline et de la morphologie du

polymère n'a été révélée. Une **orientation des feuillets d'argile parallèlement à l'axe du filament** a néanmoins été prouvée. A partir des différentes analyses, les auteurs ont construit un modèle permettant de comparer le module des filaments de polyamide-6 vierge et des filaments nanocomposites pour différents étirages. Un certain nombre de paramètres relatifs à la structure cristalline et amorphe du polymère ont également été déterminés. Aucune amélioration significative de la rigidité des fibres n'a pu être constatée en présence d'argile. Dans le cas d'une sollicitation en traction, la contribution de la séparation lamellaire est supérieure à celle du glissement lamellaire. Les auteurs expliquent donc l'apport limité de l'argile au niveau de la rigidité par sa localisation dans les régions amorphes interfibrillaires qui sont principalement actives lors d'une déformation par cisaillement.

III.5.2 - Les filaments nanocomposites à base de polyester

Chang et al. ont entrepris la réalisation de nanocomposites par polymérisation in situ. A partir de ces mélanges, des monofilaments ont été produits à l'aide d'un rhéomètre capillaire. Différents taux d'étirage leur ont alors immédiatement été appliqués.

Des monofilaments nanocomposites ont donc été mis en œuvre à partir de mélanges d'argiles (montmorillonite ou micas) et de divers polyesters :

□ Polybutylène téréphtalate [87,88] (noté PBT)

Des monofilaments de PBT non étirés contenant 2, 3, 4 ou 5% en masse de montmorillonite organomodifiée ont été réalisés. Les résultats de diffraction X (DRX) et de microscopie électronique en transmission (MET) ont permis de conclure à une morphologie intercalée/exfoliée avec une légère agglomération pour les plus hauts taux de charge. Les propriétés mécaniques ont ensuite été testées. Une amélioration maximale de 36% du module d'Young a été constatée pour le plus fort taux de charge. La contrainte à la rupture a quant à elle atteint un maximum pour 3% de renfort avant de décroître, tout en restant supérieure à la contrainte du PBT vierge. Les allongements à la rupture sont faibles (5-7%) et ne varient pas de manière significative. Le faciès de rupture des monofilaments a été analysé en microscopie électronique à balayage (MEB). Des vides et des régions déformées apparaissent pour les filaments contenant plus de 3% d'argile. Ils résultent sans doute de l'agglomération de l'argile.

Une deuxième série de tests a été menée sur des monofilaments, vierges et chargés à 3%, réalisés à différents taux d'étirage. Les monofilaments non chargés présentent une augmentation du module et de la contrainte à la rupture en fonction du taux d'étirage. L'effet opposé se produit en

présence d'argile si bien que les propriétés mécaniques des monofilaments nanocomposites étirés sont inférieures à celles des filaments étirés de PBT pur. Cette diminution des propriétés en traction semble être le résultat d'une décohésion entre l'argile et la matrice. La présence de nombreux vides ne permet pas alors aux monofilaments de supporter les contraintes de cisaillement qui se développent lors d'un essai de traction.

□ Polytriméthylène téréphtalate [89,90] (noté PTT)

Une étude similaire à la précédente a été menée sur des monofilaments de PTT. Les analyses de MET montrent que les feuillets d'argile sont bien dispersés dans la matrice pour des faibles taux de renfort (2%) tandis qu'une agglomération apparaît pour des taux de charge supérieurs. Des domaines de 50 à 60 nm relativement bien dispersés dans la matrice peuvent être observés sur les images MEB. Ils correspondent à l'agglomération de feuillets d'argile. La Figure A.9 montre les résultats des tests en traction uniaxiale des différents filaments.

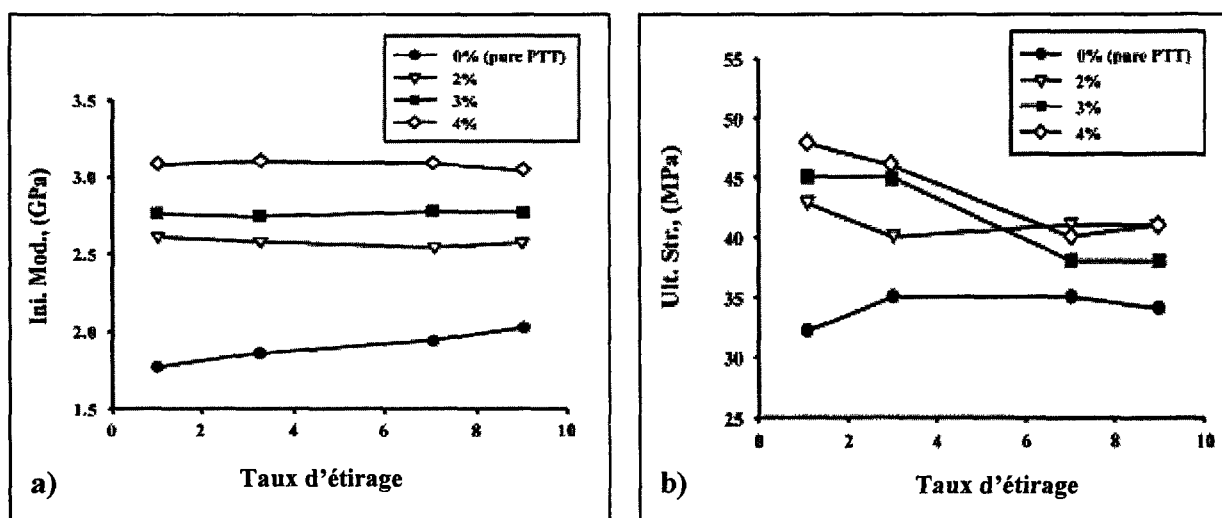


Figure A.9 : Module (a) et contrainte à la rupture (b) des monofilaments PTT en fonction de la quantité d'argile et du taux d'étirage [89].

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- le module des monofilaments augmente proportionnellement au taux de charge
- le module des monofilaments nanocomposites reste constant quel que soit le taux d'étirage appliqué alors qu'il augmente légèrement en fonction de l'étirage pour les filaments vierges
- la contrainte à la rupture du PTT vierge augmente avec le taux d'étirage pour atteindre un palier alors que l'effet inverse se produit pour les monofilaments nanocomposites (diminution puis palier)

- la contrainte à la rupture des monofilaments nanocomposites est sensible au taux d'étirage. Pour les faibles taux d'étirage ($TE \leq 3$), la contrainte augmente à mesure que le taux de charge augmente. Pour des taux plus élevés, la contrainte a tendance à diminuer de façon plus importante pour des taux de charge élevés.

Les auteurs suggèrent que ce dernier effet est de nouveau dû à une décohésion de l'interface polymère/argile et à la formation de vide autour de cette interface.

□ Polyéthylène téréphtalate (noté PET).

Le dernier polyester à avoir fait l'objet de recherches est le polyéthylène téréphtalate. Une première série de recherches étudie l'influence d'une montmorillonite organomodifiée sur les propriétés de monofilaments de PET [90,91]. La Figure A.10 présente d'ailleurs les résultats des tests en traction uniaxiale pour ces filaments.

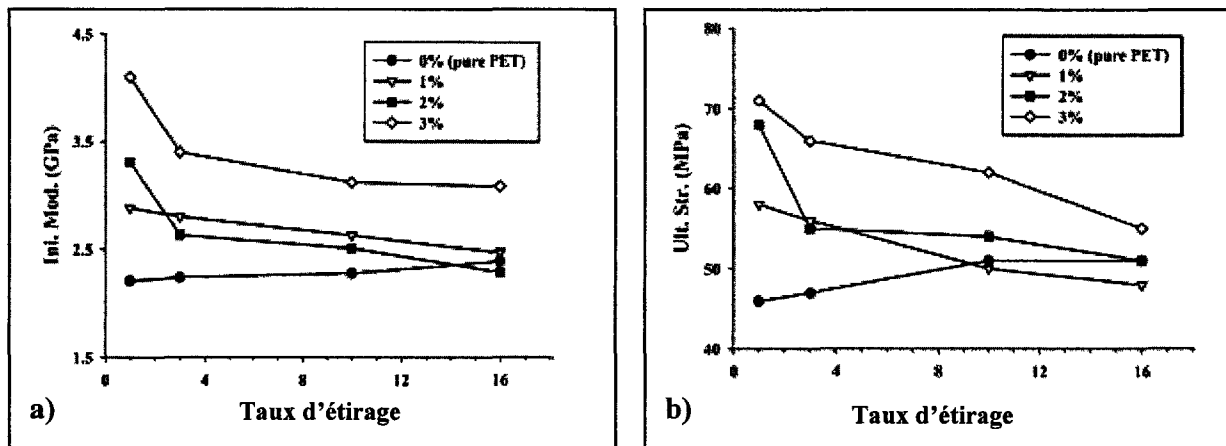


Figure A.10 : Module (a) et contrainte à la rupture (b) des filaments PET en fonction de la quantité d'argile et du taux d'étirage [91].

Une augmentation de 54% et 86%, respectivement de la contrainte à la rupture et du module, est constatée pour les monofilaments non étirés lorsque le taux de charge passe de 0 à 3%. En revanche, les propriétés mécaniques des filaments chargés diminuent avec le taux d'étirage. Un comportement similaire a été observé pour les filaments de PBT et de PTMT.

Une seconde étude s'est intéressée aux propriétés de monofilaments de PET renforcés par du mica pour des taux de charge de 0,5 , 1 et 2% [92]. Les propriétés mécaniques observées sont sensiblement différentes de celles rencontrées pour le PET renforcé par une montmorillonite organomodifiée. En effet, pour les filaments non étirés, la résistance à la rupture est maximale pour un renfort de 0,5% en masse tandis que le module continue à augmenter avec l'ajout de

mica. Autre point de divergence notable, le fait d'appliquer un étirage améliore les propriétés mécaniques des filaments chargés.

Xiao et al. [93] ont également étudié les propriétés de filaments de PET modifiées par l'ajout de 2,5% de montmorillonite. Ils se sont intéressés plus particulièrement à l'impact des nanoparticules sur le retrait des filaments en fonction de différentes températures d'étirage. L'augmentation de cette dernière a pour effet d'**améliorer la stabilité dimensionnelle** de tous les filaments en diminuant leur retrait. Les filaments nanocomposites ont un retrait inférieur à celui constaté pour les filaments de PET pur en raison de fortes interactions existantes entre la matrice et les feuillets d'argile. L'ajout de charge et l'augmentation de la température d'étirage ont pour effet de réduire la capacité de désorientation des chaînes moléculaires et d'améliorer la stabilité dimensionnelle.

Plus récemment, *Solarski et al.* [94] ont ajouté de 1 à 4% d'argile organomodifiée à un polyester aliphatique hydrolysable, le polylactide (PLA). Les nanocomposites ont ensuite été filés et les propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu ont été testées. Les auteurs ont mis en évidence la nécessité d'ajouter un plastifiant lors de la fabrication des nanocomposites chargés à 4% pour qu'ils puissent être filés. L'ajout d'argile entraîne une **diminution des propriétés mécaniques des monofilaments extraits du multifilament** et cela quel que soit le taux d'étirage considéré. Une **amélioration de la tenue au feu** a par contre été observée sur des tricots réalisés à partir de ces multifilaments. Une réduction de 38% du pic de RHR a été atteinte avec l'ajout de 2% en masse d'argile.

III.5.3 - Les filaments nanocomposites à base de polypropylène

Le polypropylène, polymère faisant l'objet de notre étude expérimentale, a également été utilisé afin de réaliser des filaments nanocomposites.

Pavlikova et al. [95] ont mis en œuvre des mélanges polypropylène/argile à différents taux de charge (1, 3 et 5%) en y ajoutant 10% de PPgMA dont la teneur en anhydride maléique est de 4,2%. Des filaments ont ensuite été produits avec un taux d'étirage de 2 ou 3. Les images de MET des filaments ont montré une influence du taux de charge et d'étirage sur l'état d'exfoliation. Le plus fort degré d'exfoliation a été observé pour le taux de charge le plus faible et le plus fort taux d'étirage. Les analyses de microscopie ont également permis de mettre en évidence une **orientation des feuillets dans la direction de l'étirage du filament**. Les tests

mécaniques réalisés sur des monofilaments de diamètre supérieur à 200 μm ont montré une **réduction importante de la ténacité des filaments nanocomposites** chargés à 1% d'argile par rapport aux monofilaments de polypropylène pur. Les auteurs attribuent cette diminution à la présence de 10% de compatibilisant. Une amélioration de la ténacité a été notée en ajoutant une quantité d'argile supplémentaire et en appliquant un taux d'étirage plus élevé. Les propriétés mécaniques des monofilaments nanocomposites restent néanmoins inférieures à celles déterminées pour les filaments de polypropylène pur.

Zhang et al. [96] ont étudié diverses caractéristiques de multifilaments produits à partir d'un mélange polypropylène/argile contenant 5% d'argile organomodifiée, 2% de polypropylène greffé anhydride maléique et 1% de polystyrène. Ils ont d'abord montré l'aptitude au filage d'un tel mélange. Une augmentation de la cristallinité des multifilaments nanocomposites comparativement aux fibres de polypropylène vierge a été calculée pour tous les étirages étudiés. Dans le même temps, toutes les fibres de PP vierge présentent une meilleure orientation des macromolécules lorsque le taux d'étirage augmente mais dans des proportions différentes. En effet, l'orientation des chaînes de polypropylène est nettement plus faible en présence d'argile. **Les feuillets d'argile semblent donc bénéfiques à la croissance des cristaux tout en limitant l'orientation des macromolécules.**

Dans une première étude, *Joshi et al.* [97] ont réalisé des monofilaments polypropylène/argile non compatibilisé. Des filaments chargés à 0,5 /1 /1,5 et 2% en masse avec une argile modifiée et à 0,5 et 1% avec une argile non modifiée ont été préparés. De fréquentes cassures du filament expliquent pourquoi des filaments chargés à plus d'1% en argile non modifiée n'ont pu être produits. Une diminution de la cristallinité des filaments nanocomposites a été notée mis à part lors de l'ajout de 0,5% d'argile modifiée. Les auteurs émettent l'hypothèse que, pour un faible taux de renfort, l'argile n'interfère pas sur le process de cristallisation en raison d'une bonne dispersion des feuillets dans la matrice. Les propriétés en traction ont ensuite été évaluées. L'ensemble des filaments nanocomposites présente un comportement fragile avec une élongation à la rupture ne dépassant pas 13%. De plus, leur module est supérieur au module des filaments de polypropylène vierge lorsque le taux de charge n'excède pas 1%. On peut également noter qu'une argile modifiée donne de meilleurs résultats.

Dans une seconde étude publiée en 2006 [98], les auteurs ont confirmé ces résultats en employant une argile commerciale (Cloisite®15A) et, comme compatibilisant, un polypropylène greffé anhydride maléique ayant une teneur en anhydride maléique moyenne. Différents

nanocomposites ont été réalisés en faisant varier la concentration en argile de 0,25 à 1% et le ratio PPgMA/argile de 1 à 3. Une **augmentation des propriétés mécaniques** a été observée pour les **très faibles taux de charge**. Quand le taux d'argile passe de 0 à 0,5%, la contrainte passe de 578 à 732 MPa, et le module de 9,1 à 15,5 GPa. Pour un taux de charge supérieur, les valeurs décroissent et tendent à devenir inférieures à celles du PP pur. Il est à noter que ces valeurs sont nettement supérieures à celles que nous obtenons lors de nos essais expérimentaux.

Les travaux de *Horrocks et al.* [99] sont sans aucun doute ceux se rapprochant le plus des travaux que nous avons menés. Différents mélanges ont été réalisés à partir d'un polypropylène de MFI égal à 25 g/10min en y ajoutant 2,5% de Cloisite[®]20A (argile dont l'organomodifiant est similaire à la Cloisite[®]15A que nous employons) et de faibles quantités (0; 1 ou 3% en masse) de PPgMA dont la teneur en anhydride maléique est de 1%. Ces formulations ont été mises en oeuvre en variant le nombre de passages en extrusion. Elles ont ensuite été utilisées pour produire un multifilament. Les auteurs ont montré une diminution de l'aptitude au filage à mesure que le taux de compatibilisant augmente. Une quantité égale à 1% de polypropylène greffé anhydride maléique est apparue suffisante pour la réalisation des multifilaments. Les résultats de traction des monofilaments unitaires extraits des multifilaments révèlent des **variations importantes des propriétés mécaniques** que les auteurs attribuent à une diminution inattendue de la finesse des filaments. Mis à part deux types de filaments (mélange sans compatibilisant extrudé deux fois et mélange contenant 1% de PPgMA extrudé une seule fois), l'ensemble des filaments contenant de l'argile voit une diminution de leurs propriétés mécaniques. Les multifilaments ont enfin pu être tricotés et testés à l'aide d'un calorimètre à cône. Les résultats obtenus pour une irradiance de 35 kW/m² ont montré que l'argile n'a pas un effet significatif sur le temps d'ignition. Une augmentation du pic de RHR a cependant été observée lors de la présence simultanée de l'argile et du compatibilisant. Toutefois cet effet disparaît en réalisant un prémélange de l'argile avec le compatibilisant. Les conditions de process ne semblent pas être les seuls facteurs influençant la tenue au feu. Les auteurs suggèrent également que la relative faible épaisseur des échantillons testés peut influencer les résultats obtenus lors d'essais au calorimètre à cône.

Pour conclure cette partie, nous pouvons citer deux études connexes. La première traite de la réalisation de multifilaments polypropylène syndiotactique/argile [100]. Les auteurs ont employé des compatibilisants de faibles masses molaires ($M_n \sim 2900$ g/mol, $M_w/M_n \sim 4.1$ et $M_n \sim 7500$ g/mol, $M_w/M_n \sim 3.9$) dans des proportions variant de 2,5 à 7,5%. Les tests de traction ont alors révélé une

diminution des propriétés mécaniques explicable en partie par l'influence négative du compatibilisant.

La seconde étude est consacrée à la réalisation de multifilaments nanocomposites en vue de les introduire dans des composites conventionnels [101]. Des fils constitués de 36 brins ont alors été mis en œuvre à partir d'un mélange de polypropylène isotactique et d'une formulation commerciale PP/compatibilisant/argile organomodifiée. Les images de MET, en coupe longitudinale, d'une fibre étirée montrent que les plaquettes d'argile sont totalement orientées dans la direction de l'étirage. L'orientation des feuillettes semble par contre aléatoire en section transversale. Les propriétés mécaniques des fils ont été caractérisées en traction. Les tests ont prouvé une augmentation linéaire du module du fil pour un taux d'argile compris entre 0 et 2%. Une stagnation du module apparaît ensuite pour des taux de charge supérieurs. Les auteurs ont modélisé le module des fils à l'aide d'une approche micromécanique. Pour une quantité d'argile ne dépassant pas les 2%, ils ont montré que les fils suivent les prédictions d'un composite orienté uniaxialement ayant des particules dont le facteur de forme est de 150 (valeur estimée dans la direction longitudinale de fibres étirées). Pour des taux de renfort supérieurs, le modèle n'est plus applicable. Selon eux cela est dû à la présence du compatibilisant.

III.6 - Conclusions

En conclusion, les matériaux **polymères** présentent généralement une **amélioration globale** de leurs **propriétés** lors de l'**ajout d'une faible quantité de nanocharges lamellaires**. C'est le cas de la stabilité thermique, de la tenue au feu, des propriétés optiques etc. En revanche, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, il semble indispensable de faire une distinction selon le type d'échantillon testé. En effet, des **variations importantes** pouvant aller jusqu'à une diminution des **propriétés mécaniques** ont été remarquées lorsque les nanocomposites se présentent sous la forme de **filaments**. Le plus souvent, cet effet s'amplifie après que les filaments aient subi un étirage.

Le polypropylène est un cas un peu particulier car en tant que polymère apolaire, la dispersion d'une argile n'est pas aisée. De ce fait, il lui est dans la plupart des cas ajouté un compatibilisant qui complexifie le système d'étude. Ce compatibilisant est généralement un polypropylène greffé anhydride maléique. Toutefois, bien que son utilité soit démontrée pour améliorer les propriétés de tenue au feu des nanocomposites à base de PP, il n'en est pas de même pour les propriétés mécaniques. Il semble en effet qu'il puisse être responsable d'une diminution des propriétés.

IV - Dernières voies d'investigation avec les argiles lamellaires

Les « systèmes simples » constitués d'une dispersion de plaquettes argileuses dans « un » polymère ont été largement étudiés ces dernières années. La communauté scientifique s'oriente donc désormais dans la réalisation de systèmes de plus en plus complexes où l'argile tient différents rôles. Dans cette partie, nous allons présenter deux stratégies originales :

- les alliages de polymères
- la recherche d'effets de synergie

IV.1 - Alliage de polymères renforcé par une argile

Dans un souci perpétuel d'amélioration des propriétés des polymères, plusieurs voies peuvent être envisagées :

- La synthèse de nouveaux polymères
- La réalisation de composites et en l'occurrence de nanocomposites
- La mise au point d'alliages de polymères

Les deux dernières voies ont connu un intérêt grandissant ces dernières années dans la mesure où elles permettent d'obtenir des matériaux plurifonctionnels. Il n'est donc pas étonnant qu'elles aient fusionné pour aboutir à la réalisation de mélanges de polymères renforcés par des nanoparticules lamellaires. Les raisons évoquées sont multiples. Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire concernent la mise en œuvre de mélanges polypropylène/polyamide-6 contenant une fraction de montmorillonite organomodifiée. Nous avons fait ce choix en partant du constat que l'amélioration d'un certain nombre de propriétés découle de l'exfoliation des feuillets et que cet état est plus facilement atteint en employant un polymère polaire. Cette idée, à la base séduisante, n'est pas aisée car elle suppose la réalisation de mélanges de polymères qui se révèle être un processus complexe. Dans un premier temps, nous allons présenter de façon assez générale les mélanges de polymères, avant de nous intéresser plus spécifiquement aux alliages de polypropylène et de polyamide-6 renforcés par une argile lamellaire.

IV.1.1 - Généralités sur les mélanges de polymères

IV.1.1.1 - Miscibilité des polymères

Lorsque l'on réalise un alliage de deux polymères, deux types de mélanges peuvent apparaître [102] :

- ❑ Un mélange miscible
- ❑ Un mélange non miscible

La détermination du type de mélange est en premier lieu régie par une notion thermodynamique. Le second principe de la thermodynamique permet en effet d'établir que l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par la variation d'énergie libre du mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \text{Équation A.2}$$

où ΔH_m , ΔS_m sont respectivement la variation d'enthalpie et d'entropie du mélange et où T représente la température absolue.

Pour obtenir un mélange miscible, une condition nécessaire mais non suffisante doit être vérifiée : $\Delta G_m < 0$. Or dans le cas des polymères, la variation d'entropie de mélange est proche de zéro. On peut donc approximer l'Équation A.2 et obtenir $\Delta G_m \sim \Delta H_m$. Cette condition se vérifie dans le cas où les interactions entre les macromolécules des deux polymères surpassent celles entre les macromolécules de même espèce; ce qui est rarement le cas. La plupart du temps, les mélanges sont donc immiscibles.

IV.1.1.2 - Morphologie des mélanges immiscibles

a) Définitions

Les morphologies pouvant être obtenues avec un mélange immiscible de deux polymères dépendent en premier lieu de la concentration de chaque constituant. Ces morphologies peuvent être réparties sur un axe. Aux deux extrémités, où un composant se trouve en proportion minoritaire, on rencontre des morphologies dispersées. Des particules de tailles et de formes variées sont dispersées dans une phase continue, la matrice. On parle, alors, selon la géométrie des particules, de morphologie nodulaire, fibrillaire, etc. Dans un domaine situé au milieu de l'axe, on parle de morphologie co-continue. Le maximum de co-continuité est atteint au point d'inversion de phase, où la distinction entre la phase dispersée et la matrice disparaît. La concentration de chaque constituant pour atteindre ce point d'inversion de phase dépend de plusieurs facteurs tels que le cisaillement appliqué ou l'historique thermique.

b) Rôle de l'agent compatibilisant

En plus d'être immiscibles, les polymères peuvent être incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes macromoléculaires. Les performances mécaniques des mélanges de polymères étant conditionnées par ces interactions interfaciales, l'emploi d'un agent compatibilisant se révèle alors indispensable. Cet agent de couplage, en plus de permettre le transfert des contraintes entre les deux phases en créant des interactions physiques ou chimiques, va directement influencer sur la morphologie finale du mélange.

En résumé, l'agent compatibilisant doit accomplir trois tâches :

- Réduire la tension interfaciale pour obtenir une dispersion plus fine lors du procédé de mise en oeuvre,
- Stabiliser la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci lorsque le mélange est soumis aux contraintes thermiques et mécaniques du process,
- Améliorer l'adhésion interfaciale à l'état solide.

c) Forces influençant la morphologie

Lors de la mise en œuvre, la morphologie finale des mélanges résulte de la compétition de deux types de forces :

- Forces dispersives,
- Forces de coalescence.

En effet, sous l'effet du cisaillement, les contraintes appliquées au mélange ont d'une part tendance à déformer, puis allonger jusqu'à la rupture les inclusions de la phase polymère dispersée. D'un autre côté, le champ de cisaillement amène les particules en contact et il peut s'en suivre une fusion de ces particules en une seule.

d) Facteurs influençant la morphologie

Le contrôle de la morphologie durant la réalisation de mélanges de polymères immiscibles est un point clé pour la réalisation de nouveaux matériaux présentant des propriétés supérieures à celles des polymères entrant dans la composition du mélange. La forme, la taille et la distribution spatiale de chaque phase résultent de relations complexes entre :

- la fraction de chaque composant
- les propriétés intrinsèques de chaque polymère et leur évolution lors du processus (viscosité, élasticité). Notamment de grosses différences d'élasticité entre les phases sont susceptibles d'occasionner des zones de rupture.
- les propriétés interfaciales
 - tension interfaciale des polymères
 - présence ou non d'un agent compatibilisant
- les conditions de mise en œuvre (température, cisaillement,...)

IV.1.2 - Alliage polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile lamellaire.

Cette section présente une synthèse des informations disponibles dans la littérature concernant la réalisation d'alliages de polypropylène et de polyamide-6 contenant une argile lamellaire. Selon que la phase majoritaire soit constituée de l'un ou l'autre des polymères, la problématique est différente. Nous avons donc volontairement divisé cette partie en deux.

IV.1.2.1 - Phase majoritaire : polyamide-6

La plupart des études publiées portent sur la mise en oeuvre de mélanges dont la phase majoritaire est le polyamide-6. Cela s'explique par le fait que les mélanges polyamide-6/polypropylène combinent les bonnes propriétés thermomécaniques du polyamide-6 avec la facilité de mise en oeuvre et l'insensibilité du polypropylène à l'humidité. Le principal inconvénient de ce type de système, mis à part l'incompatibilité des deux polymères du fait d'une différence de structure cristalline et de polarité, est de présenter une faible résistance à l'impact. En ajustant la composition des mélanges, le souhait des chercheurs est de trouver le meilleur compromis entre rigidité et résistance à l'impact.

Pour y parvenir, *M.U. Wahit et al.* [103,104,105] ont donc ajouté en proportions restreintes une argile lamellaire et un élastomère. Avec l'ensemble de ces études, les auteurs ont confirmé ce qui était attendu : à savoir qu'une augmentation de la fraction de polypropylène ou d'élastomère diminue le module du mélange et qu'à contrario, un ajout d'argile l'augmente. En revanche, la contrainte augmente avec l'ajout de charge dans la mesure où un seuil critique de 4% en masse n'est pas dépassé. Pour un taux de charge de 6%, les auteurs mesurent une baisse de la contrainte qu'ils attribuent à l'augmentation des interactions entre charges aboutissant à leur agglomération. Cette agglomération occasionne alors une diminution du facteur de forme de l'argile et conduit à une réduction des surfaces de contact entre l'argile et la matrice polymère. De plus, l'agglomération de l'argile induit par la même occasion des concentrations locales de contraintes dans le composite.

En faisant varier les séquences de mélange lors de la mise en oeuvre, ils ont démontré que le process affecte la morphologie ainsi que les propriétés d'impact mais en aucune manière les propriétés en traction et flexion des mélanges.

Une deuxième série d'études sur les nanocomposites polyamide-6/polypropylène a été menée par *W.S. Chow et al.* [106,107,108,109,110].

Dans la première étude [106], les auteurs ont étudié l'influence du taux d'argile sur la morphologie et les propriétés mécaniques d'un mélange polyamide-6/polypropylène non compatibilisé. Les différents mélanges ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis contra-rotative puis des éprouvettes ont été mises en œuvre à partir d'une presse à injecter.

Les tests mécaniques réalisés ont alors permis de confirmer que les propriétés mécaniques du mélange sans argile se situent entre les propriétés rencontrées pour le polyamide et le polypropylène.

D'autre part, les tests ont montré une **augmentation quasi linéaire du module en fonction du taux de charge**. Cependant, un maximum a été atteint au niveau de la contrainte lorsque la teneur en argile est de 4% en masse. Les auteurs corrélient ce comportement à l'état de délamination de l'argile. Une agglomération des charges en raison des interactions existantes entre elles est de nouveau mentionnée. Cette agglomération est donc par voie de conséquence susceptible de créer des zones préférentielles de contraintes et de favoriser la rupture.

En ce qui concerne l'**allongement**, on retrouve la **nette diminution** constatée dans l'ensemble des systèmes polymère/argile.

Pour comprendre le mécanisme de déformation, une étude morphologique à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) a été entreprise. Cette dernière a confirmé la **modification de morphologie lors de l'ajout d'argile** dans le mélange polyamide-6/polypropylène. Elle se caractérise plus précisément par la disparition de la structure fibrillaire de la matrice polyamide lors de l'ajout de 4% d'argile, ce qui en fait une manifestation directe de l'absence de déformation plastique. Pour des taux de charge supérieurs, la morphologie continue d'évoluer et on assiste à la présence de « microcracks » dus à l'agglomération de feuillets d'argile. Cette agglomération entraîne une concentration des contraintes sur ces sites expliquant ainsi la rupture fragile du mélange.

La seconde étude [107] a pour but d'étudier l'**effet d'un agent compatibilisant**, le polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA), dans un nanocomposite polyamide-6/polypropylène dont le ratio et le taux de charge sont maintenus constants.

Les tests en traction révèlent que la présence combinée de compatibilisant et d'argile permet d'améliorer de façon notable les propriétés mécaniques. Cela est attribué en partie à la **formation d'un copolymère (PA6-g-PP)** à l'interphase entre le polyamide-6 et le polypropylène. Par ailleurs, les auteurs montrent que la teneur en PPgMA ne doit pas excéder un

certain seuil (~ 5%). En effet, au-delà un effet plastifiant se produit entraînant la diminution de la contrainte au seuil d'écoulement. Ce phénomène peut être expliqué de la manière suivante. Jusqu'à la saturation en compatibilisant, les macromolécules de ce dernier se localisent à l'interphase entre la matrice et la phase dispersée. Cependant, quand sa concentration surpasse le niveau de saturation, seule une partie des molécules du compatibilisant se localise à l'interphase et l'excès se disperse dans la matrice, ce qui a pour conséquence d'affecter l'homogénéité de la matrice et au final les propriétés mécaniques.

La présence du compatibilisant affecte plus profondément la morphologie du nanocomposite polyamide-6/polypropylène. En effet, l'examen par MEB d'une surface fracturée d'un mélange compatibilisé d'une part et d'un mélange non compatibilisé d'autre part permet de mettre en évidence le changement du type de rupture. Dans le cas du mélange non compatibilisé, on est en présence d'une rupture fragile. Elle s'explique par une facile décohésion de larges particules de polypropylène due à une faible adhésion à l'interface entre les polymères. Dans le cas du mélange compatibilisé, la rupture est ductile. Elle s'explique par la présence d'une dispersion plus fine de particules de PP dont les dimensions sont réduites. La décohésion de ces particules a pour effet de former des microvides et de favoriser la fibrillation de la matrice polyamide. Les fibrilles formées subissent alors un étirage et leur croissance se produit jusqu'au moment où les plus étirées rompent. Pour finir, diverses techniques d'analyses (MET, MEB, DRX) ont permis de conclure que l'argile est **préférentiellement localisée** au niveau de la **phase polyamide** ou du **copolymère** formé (PA6-g-PP). Une étude menée à l'aide d'un microscope à force atomique a confirmé cela [108].

De plus, en compilant l'ensemble des informations disponibles, les auteurs ont spéculé la **formation de liaisons hydrogènes** entre les groupes amines du surfactant de l'argile et les groupes carbonyles du polyamide ou du copolymère. Ces liaisons **favoriseraient l'exfoliation de l'argile**.

Les deux dernières études [109,110] sont des études connexes où le PPgMA a été remplacé par un élastomère éthylène-propylène greffé avec de l'anhydride maléique (EPRgMA).

Des conclusions similaires peuvent être tirées :

- ❑ Amélioration des propriétés mécaniques avec la présence simultanée d'argile et d'élastomère
- ❑ Formation d'un copolymère à l'interphase
- ❑ Passage d'une rupture fragile à une rupture ductile du nanocomposite avec l'ajout de compatibilisant
- ❑ Amélioration de l'état d'exfoliation avec l'ajout d'un agent de couplage
- ❑ Localisation préférentielle de l'argile dans la phase polyamide

Néanmoins, de légères différences apparaissent au niveau des propriétés mécaniques des nanocomposites selon que le PPgMA ou l'EPRgMA est employé comme compatibilisant. Les valeurs pour le module et la contrainte à la rupture sont légèrement supérieures avec l'ajout de PPgMA alors que l'allongement à la rupture est sensiblement plus élevé avec l'emploi de l'élastomère.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le souhait de certains est de créer un matériau alliant rigidité et résistance à l'impact.

X. Liu et al. [111] y sont parvenus. Ils ont mis en œuvre un matériau présentant des propriétés supérieures à celles du polyamide-6. Ils ont ajouté une argile dans du polyamide-6 pour en augmenter la rigidité. Cependant, cette amélioration s'accompagnant d'une fragilisation du matériau, ils ont ajouté une fraction de PPgMA, pouvant atteindre 30% en masse, au nanocomposite polyamide-6/argile pour contrebalancer cet effet.

S.C. Tjong et al. [112] sont également parvenus à produire un matériau possédant de meilleures propriétés mécaniques que le polyamide-6 en utilisant un procédé en plusieurs étapes. Premièrement, ils ont intercalé en voie solvant des molécules d'anhydride maléique à une argile qu'ils ont ensuite extrudée avec du polypropylène. Et pour finir, ils ont dispersé ce nanocomposite PP/argile dans une matrice polyamide-6. Ils ont ensuite corrélé les propriétés mécaniques avec la microstructure. Ils attribuent d'ailleurs l'amélioration des propriétés mécaniques à la formation de fibrilles de PP dans la matrice PA6.

IV.1.2.2 - Phase majoritaire : polypropylène

Dans le cas où la phase majoritaire est le polypropylène, la problématique est sensiblement différente. La volonté est d'accroître les propriétés mécaniques et de tenue au feu du polypropylène sans pour autant perdre la bonne résistance aux attaques chimiques et sans pour autant augmenter de façon rédhibitoire le prix de revient d'un tel matériau. C'est d'ailleurs la problématique qui nous concerne dans notre étude expérimentale.

Les quelques études réalisées sur le système polypropylène/polyamide-6/argile se sont principalement focalisées sur l'influence de l'argile au niveau de la morphologie du mélange.

Tang et al. [113] ont expérimenté différentes séquences de mélange du PP, PA6, PPgMA et de l'argile. Ils ont trouvé que l'**ordre d'incorporation** des différents constituants **affecte la structure finale du mélange** et que cette dernière influence à son tour les propriétés de tenue au feu. La **localisation préférentielle des feuillets d'argile à l'interface des deux polymères** semble favorable à la réduction du pic de RHR. Les auteurs suggèrent que la présence des feuillets en bordure des nodules permet de ralentir le dégagement des produits générés durant la combustion.

La formation de cette zone à l'interface du polypropylène et du polyamide a également été rapportée par d'autres qui lui attribuent le **rôle de compatibilisant** [114,115]. Hormis les analyses morphologiques, cette hypothèse est validée par des analyses de mouillage, de spectroscopie infrarouge et de spectrométrie de photoélectrons X. Ce rôle de compatibilisant, donné à l'argile, semble lui être attribué de façon récurrente et pas uniquement dans le système étudié [116]. Cependant, *Gahleitner et al.* [117] ne retrouvent pas la formation de cette interface lors de la mise en œuvre de leur mélange PP/PA6/argile, ce qui explique en un sens pourquoi ils n'obtiennent pas une amélioration significative des propriétés mécaniques.

IV.2 - Recherche de synergie avec l'emploi d'argile

La dernière stratégie utilisée en vue d'améliorer un polymère et faisant appel à l'emploi d'une argile lamellaire est la recherche d'effets de synergie. On emploie ce terme lorsque deux composés agissent ensemble pour créer un effet plus grand que la somme des effets attendus si chaque composé avait opéré indépendamment, ou créent un effet que chacun d'entre eux n'aurait pas créé isolément. Ces effets de synergie sont particulièrement recherchés pour améliorer les propriétés thermiques et de tenue au feu des matériaux polymères. Cela s'explique en partie par la volonté de diminuer le taux d'additifs tout en maintenant un niveau de performance équivalent.

Il existe actuellement deux voies suivies par la communauté scientifique pour obtenir de tels effets de synergie en utilisant des argiles lamellaires. La première, qui ne sera pas examinée dans la partie expérimentale, consiste à combiner ces nanocharges avec des retardateurs de flamme classiques.

Deux types de systèmes peuvent alors être imaginés :

❑ Les systèmes nanocomposites intumescents [118]

Les mécanismes réactionnels ne sont pas totalement élucidés et dépendent fortement du polymère utilisé. Il semble néanmoins que la présence d'argile puisse modifier le comportement chimique et physique du char.

❑ Les systèmes nanocomposites contenant des retardateurs de flamme halogénés [119]

La présence simultanée d'argile et de retardateur de flamme conventionnel altère de façon considérable les cinétiques de dégradation, les transferts de masse et d'énergie et la volatilisation des produits issus de la dégradation du polymère.

La seconde voie, qui sera investiguée dans ces travaux de thèse, réside sur l'introduction simultanée d'une argile lamellaire avec une nanocharge organique et/ou inorganique. Les couples pouvant être formés sont potentiellement nombreux.

Le couple argile lamellaire / nanotube de carbone semble néanmoins se démarquer [120,121]. Dans ces deux études, l'éthylène vinyl acétate (EVA) a été choisi comme matrice. Dans les deux cas, les auteurs ont démontré un réel effet de synergie entre les charges au niveau de la tenue au feu du polymère. *Peeterbroeck et al.* ont en effet mesuré une diminution maximale du pic de RHR de 36% avec l'ajout simultané des deux charges alors qu'elle atteignait respectivement 19 et 30% avec l'ajout d'argile ou de nanotube de carbone. L'ensemble des auteurs attribue cette

amélioration de tenue au feu à la formation d'un char plus résistant et présentant moins de craquelures. *Gao et al.* ont étudié par DRX le char formé dans différentes conditions. Ils ont ainsi montré que la présence de nanotubes de carbone favorisait la graphitisation du char, ce qui peut influencer directement sur la quantité de chaleur dégagée durant la combustion. De plus, ils ont prouvé que cet effet est amélioré lors de la présence des deux charges.

IV.3 - Conclusions

Cette partie a mis en évidence l'utilisation potentielle d'argile dans de nouveaux systèmes. En plus de son emploi en tant que nanocharge traditionnelle, elle peut se révéler intéressante dans la compatibilisation de mélanges immiscibles ouvrant ainsi la voie à la réalisation de nouveaux matériaux. Son emploi simultané avec d'autres charges ou retardateurs de flamme a également été évoqué. Les systèmes déjà étudiés ont révélé la création inattendue de synergies entre les différents constituants.

V - Conclusion

Le polypropylène est largement utilisé dans différents domaines de l'industrie textile en raison d'un bon compromis coût/performance. Malheureusement ce polymère présente quelques limitations. Pour tenter de les dépasser, l'approche nanocomposite a vu le jour ces dernières années.

Cette étude bibliographique nous a d'abord permis de passer en revue l'étendue des nanocharges pouvant être utilisées dans la réalisation de systèmes nanocomposites avant de nous intéresser plus précisément aux caractéristiques des argiles lamellaires. Nous nous sommes ensuite longuement attardés sur l'apport de ces nanocharges au niveau des propriétés des thermoplastiques. Un soin particulier a été apporté pour faire ressortir les principaux facteurs influençant la modification des propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu. Toutefois, nous avons constaté qu'il n'est pas toujours aisé de pouvoir les dissocier. Nous avons également mis en exergue que l'amélioration des propriétés n'est pas toujours atteinte avec l'emploi d'argile. Pour finir, nous avons évoqué deux nouvelles voies d'investigation dans le domaine des nanocomposites : les mélanges de polymères et la recherche d'effets de synergie.

Ainsi, nous avons vu que l'optique nanocomposite est une vision particulièrement intéressante en vue de créer des matériaux multifonctionnels. Les stratégies d'élaboration sont multiples : insertion d'une nanocharge dans un polymère, dans un mélange de polymères ou encore ajout simultané de plusieurs charges. Cet état de l'art a fait ressortir un challenge supplémentaire : la transposition au domaine du filage textile. De ce fait, l'étude expérimentale balayera l'ensemble de ces stratégies avec pour objectif final l'amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et de tenue au feu de filaments polypropylène.

B - Techniques de mise en œuvre et de caractérisation . 82

I - Techniques de mise en œuvre.....	82
I.1 - Préparation des nanocomposites : mélange par extrusion	82
I.2 - Filage des nanocomposites	84
I.3 - Réalisation de structures textiles	87
I.4 - Réalisation de plaques	88
II - Techniques de caractérisation	89
II.1 - Caractérisation thermique	89
II.2 - Caractérisation morphologique par MET	90
II.3 - Caractérisation mécanique sur filament unitaire	90
II.4 - Tenue au feu.....	93

**Techniques de mise en œuvre
et de caractérisation.**

B – Techniques de mise en œuvre et de caractérisation

Dans cette partie, nous allons décrire les différents appareillages utilisés tout au long de cette étude pour mettre en œuvre les nanocomposites, les transformer en multifilaments et en structures textiles. Dans un second temps, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation que nous avons employées pour déterminer les propriétés thermiques, mécaniques et de tenue au feu de nos produits intermédiaires (joncs) et finis (fils, tricots et plaques).

I - Techniques de mise en œuvre

I.1 - Préparation des nanocomposites : mélange par extrusion

Pour réaliser les nanocomposites thermoplastiques de cette étude, nous avons adopté la voie de synthèse suivante : l'intercalation en voie fondue. Deux principaux outils de mise en œuvre peuvent alors être utilisés : le malaxeur et l'extrudeuse. Compte tenu des quantités de matière nécessaires à la production de multifilaments et de la volonté de nous approcher de ce qui se fait industriellement, nous avons opté pour le second outil.

Toutes les formulations qui seront décrites dans la suite de ce manuscrit ont donc été élaborées à l'aide de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de la marque Thermo Haake (cf. **Figure B.1**).

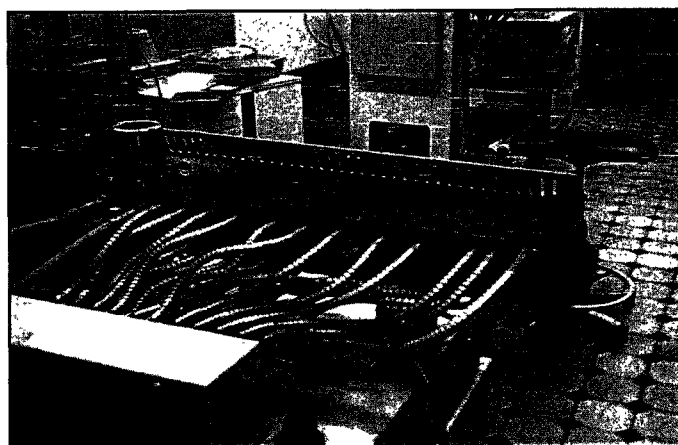


Figure B.1 : *Extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 (ThermoHaake).*

Cette extrudeuse comporte 4 zones d'alimentation : une principale (Feed Port) et trois secondaires (Port 1 à 3). Seule la zone d'alimentation principale a été utilisée. Le point le plus important d'une extrudeuse bi-vis est, sans aucun doute, le type de vis qui la compose. Elles se caractérisent ici par une longueur de 400 mm et un diamètre de 16 mm, soit un rapport L/D (longueur / diamètre) de 25. Elles se définissent, d'autre part, par un profil de vis spécifique. Ce dernier a été maintenu identique tout au long des travaux. Une représentation en est faite **Figure B.2**. Il est à noter que ce profil de vis se caractérise essentiellement par la présence de trois blocs de cisaillement (encadrés sur la **Figure B.2**). Ils sont disposés en alternance avec des blocs intermédiaires permettant principalement le transport de matière. Cette configuration est assez similaire à l'une des configurations adoptées par *H.R Dennis et al.* [49]. Les auteurs l'avaient alors qualifiée de cisaillement moyen. La dernière caractéristique de cette extrudeuse est de disposer de cinq zones de chauffe dont la température peut être fixée de manière indépendante.

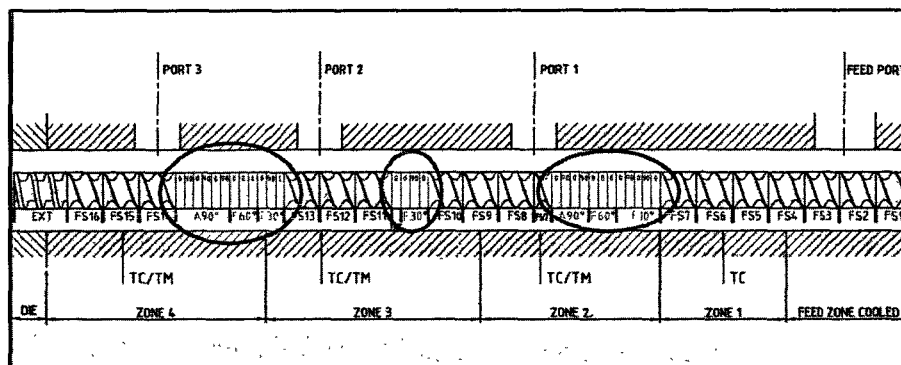


Figure B.2 : Profil de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 (ThermoHaake).

Après avoir fixé la température des cinq zones de chauffe ainsi que la vitesse de rotation des vis, des prémélanges contenant les différents constituants nécessaires à la mise en œuvre des formulations souhaitées (granulés pour les polymères et poudres pour les charges) sont introduits au niveau de la zone d'alimentation. Les granulés sont alors fondus progressivement dans l'extrudeuse. Un cisaillement est appliqué dans les trois zones citées précédemment pour homogénéiser le mélange. Pour finir, celui-ci est mis sous pression afin d'obtenir en sortie de filière un monofilament, encore appelé jonc dont le diamètre est d'environ 2 mm. Ce monofilament pourra être utilisé tel quel pour réaliser des tests mécaniques. Il pourra également être coupé en granulés pour être inséré dans le pilote de filage. Pour ce faire, le jonc est transporté sur un tapis roulant depuis la sortie de l'extrudeuse jusqu'à un granulater. La **Figure B.3** illustre ce montage expérimental.

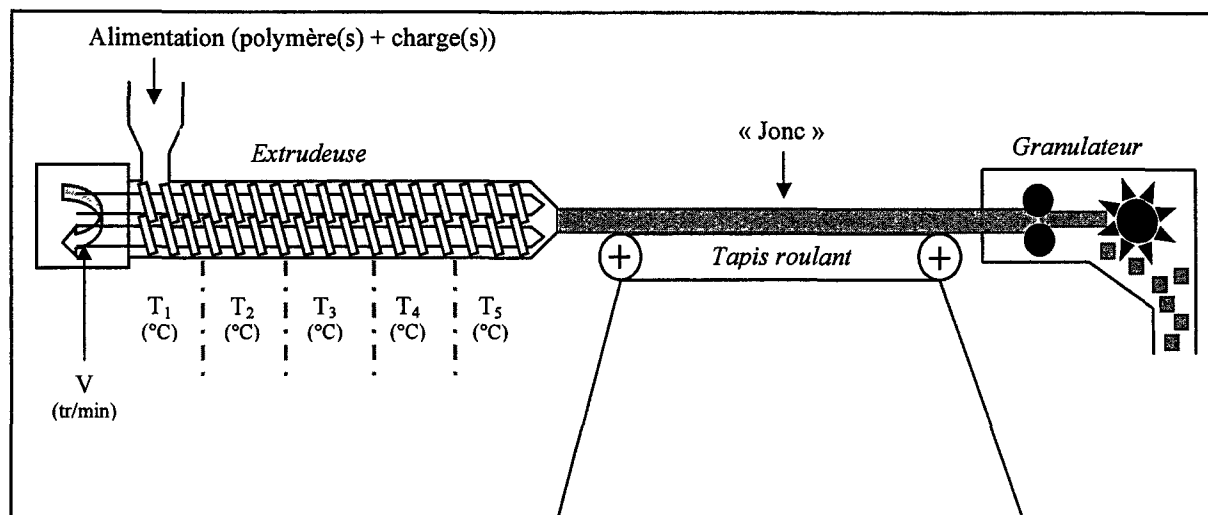


Figure B.3 : Installation complète pour la réalisation des mélanges sous la forme de granulés.

I.2 - Filage des nanocomposites

Une fois les granulés préparés grâce à l'installation présentée **Figure B.3**, les différents mélanges étudiés durant ces travaux tentent d'être filés selon un principe de filage en voie fondue bien connu sous le nom de filage-étirage. Ce principe consiste à faire passer le polymère fondu au travers d'une filière et à collecter les filaments produits après leur avoir fait subir un étirage. Habituellement, cet étirage se fait en faisant passer les filaments autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes.

Nous réalisons ce procédé de filage-étirage à l'aide d'une machine de filage dénommée Spinboy I de Busschaert Engineering (cf. **Figure B.4**)

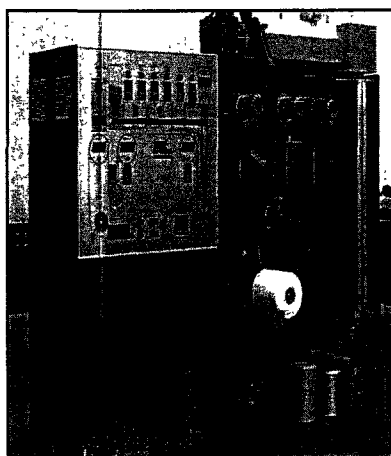


Figure B.4 : Pilote de filage Spinboy I.

Le principe de filage-étirage employé est représenté schématiquement **Figure B.5**. Dans un premier temps, les granulés des différentes formulations sont introduits dans la trémie d'alimentation, puis fondus à l'aide d'une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse possède un rapport L/D égal à 30 et se décompose en deux parties principales : une première partie avec un L/D de 27,5 et une deuxième appelée tête de sortie avec un L/D de 2,5. La première partie se divise elle-même en trois zones : l'alimentation (L/D = 12), la compression (L/D = 8) et la zone de pompage (L/D = 7,5). Le pilote de filage possède différentes zones de chauffe dont la température peut être fixée de manière indépendante (T_1 à T_5 au niveau de la vis et T_6 au niveau des filières). Le polymère fondu est alors transporté jusqu'à une pompe volumétrique dont le volume de la chambre est de 7 cm^3 . La vitesse de rotation de la pompe est fixée à 14 tours/min assurant par la même un débit constant de $98 \text{ cm}^3/\text{min}$.

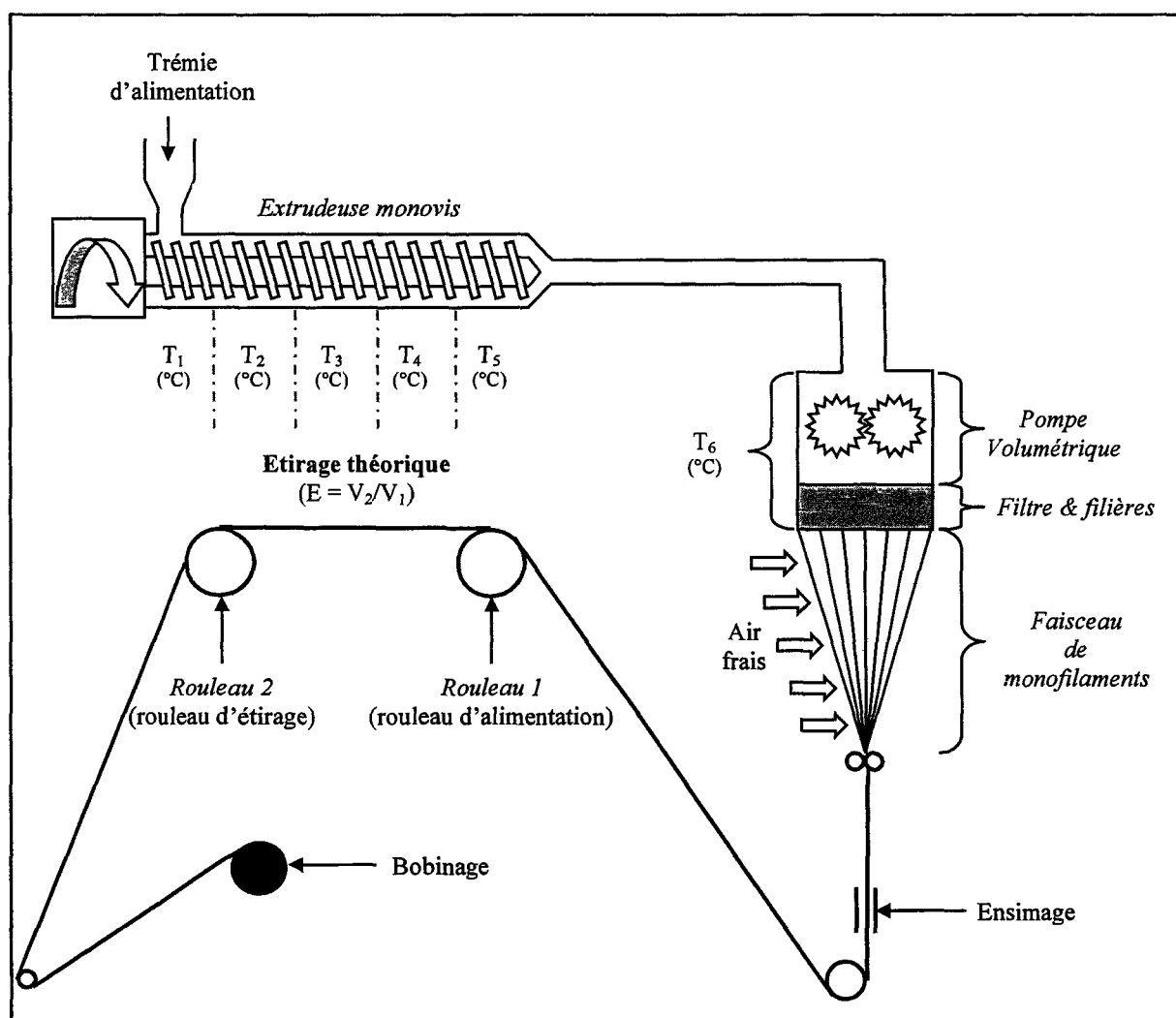


Figure B.5 : Principe du pilote de filage en voie fondue Spinboy I.

Le polymère passe ensuite au travers de deux filières constituées chacune de 40 canaux de même diamètre (400 μm) afin d'obtenir deux faisceaux de monofilaments continus (cf. **Figure B.6**). Ces faisceaux sont ensuite condensés en un fil multifilament qui est refroidi par circulation d'air (cf. **Figure B.5**). Ce multifilament composé de 80 brins est alors enduit d'un ensimage dont le rôle est triple : antistaticité, lubrification et cohésion inter-filaments.

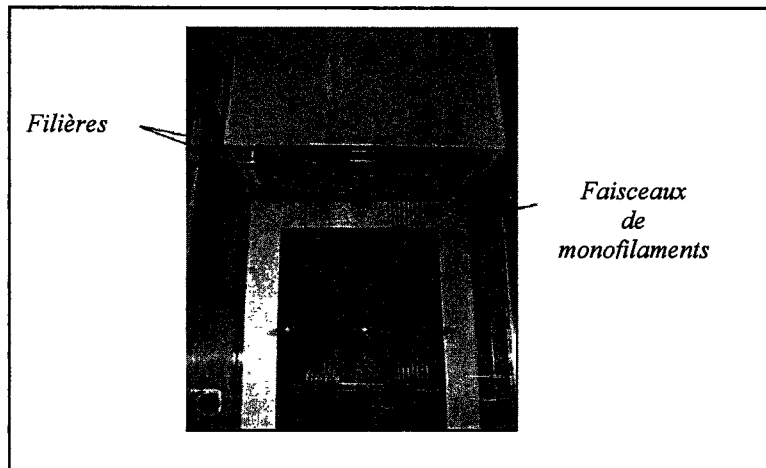


Figure B.6 : *Formation des faisceaux de monofilaments.*

Un étirage du multifilament ainsi produit est appliqué entre deux rouleaux chauffés. Le taux d'étirage, noté TE, varie selon la vitesse appliquée au rouleau d'étirage (rouleau 2). Cet étirage va permettre d'orienter les macromolécules et d'améliorer les propriétés mécaniques des filaments. Pour finir, le fil multifilament est bobiné sur un support cylindrique.

I.3 - Réalisation de structures textiles

Avant d'être tricotés, les multifilaments sont d'abord retordus afin de donner une meilleure cohésion au fil. Cette étape est réalisée sur un continu à retordre à anneaux de la marque Berliner. La torsion appliquée est de 25 tours par mètre.

Chaque fil multifilament est ensuite tricoté à l'aide d'une machine rectiligne automatique de type SES 122 FF, jauge 7 (7 aiguilles par pouce), de la marque Shima Seiki (cf. **Figure B.7**).

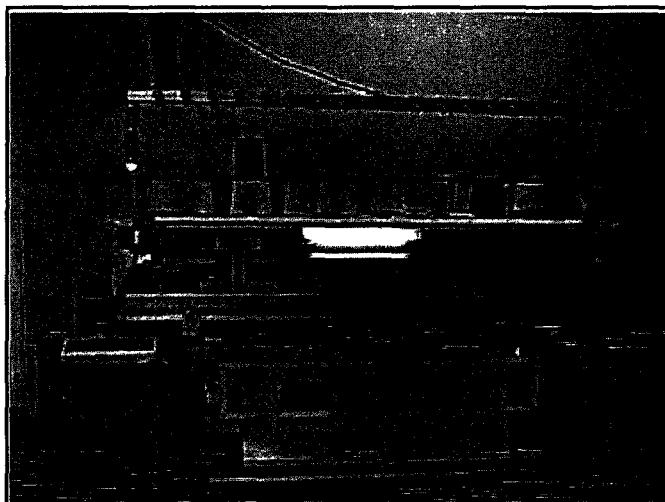


Figure B.7 : Machine automatique rectiligne Shima Seiki.

La contecture utilisée pour la réalisation du tricot est le point de Rome (cf. **Figure B.8**). Cette dernière se compose d'une rangée de côte 1x1 suivie d'une rangée de jersey avant et d'une rangée de jersey arrière. Ce maillage a été utilisé afin d'obtenir des tricots présentant une bonne tenue, une faible élasticité et une masse surfacique suffisamment élevée ($\sim 1000 \text{ g/m}^2$) pour être testés au calorimètre à cône. Le multifilament n'a pas dû être doublé. Par contre une serre de 35 a été adoptée pour les rangées de côte 1x1 et une de 27 pour le jersey afin de réaliser la structure la plus dense possible et d'approcher le comportement habituellement rencontré avec des plaques.

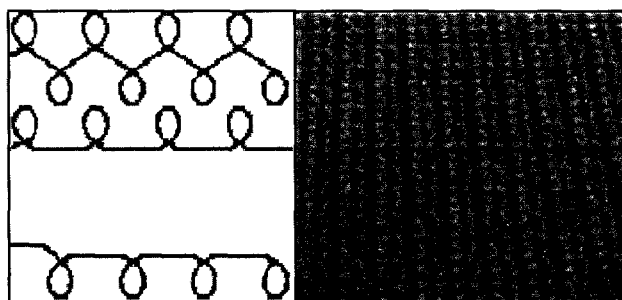


Figure B.8 : Schéma de mailles du point de Rome et photo d'un multifilament tricoté selon cette contecture.

I.4 - Réalisation de plaques

Pour étudier l'effet de la structure sur les tests au feu, nous avons réalisé des plaques dont les dimensions sont présentées **Figure B.9** à l'aide d'une presse à plateaux chauffants de la marque Dolouets (cf. **Figure B.10**). L'épaisseur des plaques est comparable à celle des tricots. Ses plaques permettent également d'effectuer des tests au feu sur des formulations non filables.

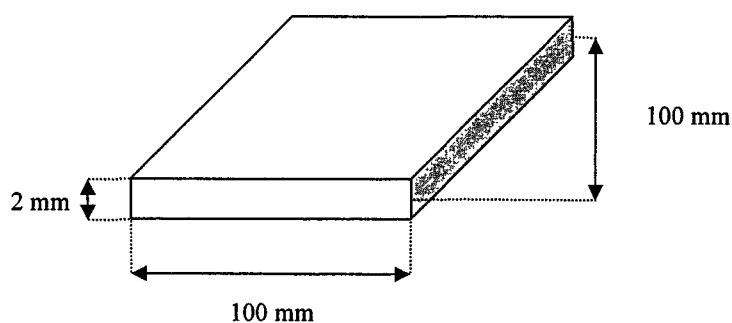


Figure B.9 : Dimension des plaques.

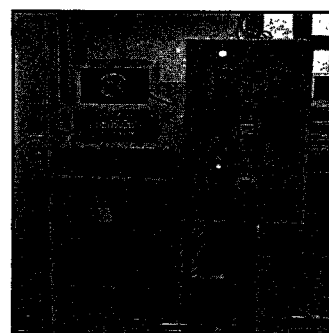


Figure B.10 : Presse à plateaux chauffants

Les plaques ont été mises en œuvre selon le protocole suivant :

- ❑ Les granulés sont placés dans le moule, lui-même placé dans la presse à 200°C pendant 5 minutes, pour fondre la matière ;
- ❑ Le moule renfermant la matière fondue est pressé pendant 5 minutes à 70 bars ;
- ❑ Le refroidissement sous pression, de 200°C jusqu'à 40°C, se fait par circulation d'eau dans les plateaux de la presse.

II - Techniques de caractérisation

Cette section a pour objectif de présenter les techniques de caractérisation couramment employées au cours des travaux expérimentaux. Les éventuelles variations dans les protocoles décrits ci-dessous et les techniques utilisées ponctuellement seront abordées dans les chapitres dédiés.

II.1 - Caractérisation thermique

II.1.1 - Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode couramment employée afin de déterminer les transitions ou transformations affectant les polymères : transition vitreuse, cristallisation, fusion ou d'autres phénomènes physico-chimiques tels que la réticulation ou l'oxydation.

Afin d'analyser les transitions thermiques des différentes formulations étudiées, une DSC de type 2920 de marque TA Instruments est utilisée. Cette DSC est pilotée à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. L'appareil comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four. Les analyses ont été effectuées sur deux cycles consécutifs de chauffe et refroidissement. Les vitesses de montée et de descente en température sont contrôlées à 10°C/min sous flux constant d'azote (Air liquide, Azote U gamme industrielle) avec un débit de 50 ml/min. Les échantillons ont une masse d'environ 5 et 10 mg, respectivement lors de l'analyse des multifilaments et des granulés. Les échantillons à analyser sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti et un creuset vide est utilisé comme référence.

Les valeurs des températures de fusion et de cristallisation correspondent à la valeur obtenue au maximum du pic correspondant. Le taux de cristallinité d'un polymère P, noté X_P , sera calculé de la manière suivante :

$$X_P (\%) = \frac{\Delta H_{f_{cor}}}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Équation B.1}$$

où $\Delta H_{f_{cor}}$ est l'enthalpie apparente de fusion de l'échantillon après une éventuelle correction

ΔH_f^0 est la valeur extrapolée de l'enthalpie de fusion du polymère supposé 100% cristallin

II.1.2 - Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui est utilisée pour évaluer les températures de dégradation et mesurer la cinétique des décompositions thermiques de solides. La stabilité thermique des différents échantillons a été étudiée en mode dynamique, en utilisant un appareil TA 2050 Instruments. Un échantillon de masse $10 \pm 0,5$ mg est placé dans une nacelle en platine. Sa perte de masse est alors suivie sur une gamme de températures de 20 à 800°C en le chauffant selon une rampe de 10°C/min sous un flux d'air synthétique ou d'azote. L'étude de la dégradation thermique sous ces deux atmosphères se révèle utile à la compréhension éventuelle du comportement au feu. En effet, dans les premiers instants d'un incendie, la dégradation thermo-oxydative des polymères constitue la source de produits combustibles qui vont entraîner l'inflammation. Par contre, dans les étapes suivantes, on peut considérer que la dégradation se poursuit sous atmosphère inerte.

II.2 - Caractérisation morphologique par MET

La morphologie des différentes formulations a été étudiée en réalisant des analyses de microscopie électronique en transmission (MET) sur des « joncs ». Ces analyses ont été confiées au laboratoire Materia Nova (Mons, Belgique). Les images de MET ont donc été obtenues avec un appareil Philips CM100 à 120 kV. Les échantillons d'une épaisseur de 50 nm ont préalablement été préparés à l'aide d'un ultramicrotome de type Reichert Jung Ultracut 3E, FC4E, à une température de -100°C.

II.3 - Caractérisation mécanique sur filament unitaire

Avant de procéder aux tests mécaniques, nous avons déterminé le diamètre moyen des filaments unitaires pour chaque formulation étudiée. Pour y parvenir, nous avons réalisé une coupe transversale des fils multifilaments. Une image de cette coupe est ensuite capturée à l'aide d'une caméra numérique couplée à un microscope binoculaire : Axiolab Pol de Carl Zeiss. Une représentation schématique du montage expérimental est donnée en **Figure B.11**. Cette image est ensuite traitée à l'aide du logiciel Perfect-Image de Clara Vision. Trois points du contour de chaque filament sont pointés, le logiciel procède ensuite à une interpolation pour en obtenir le diamètre. Le diamètre de 50 filaments est déterminé, au minimum, au niveau de chaque coupe pour obtenir une moyenne représentative de chaque échantillon.

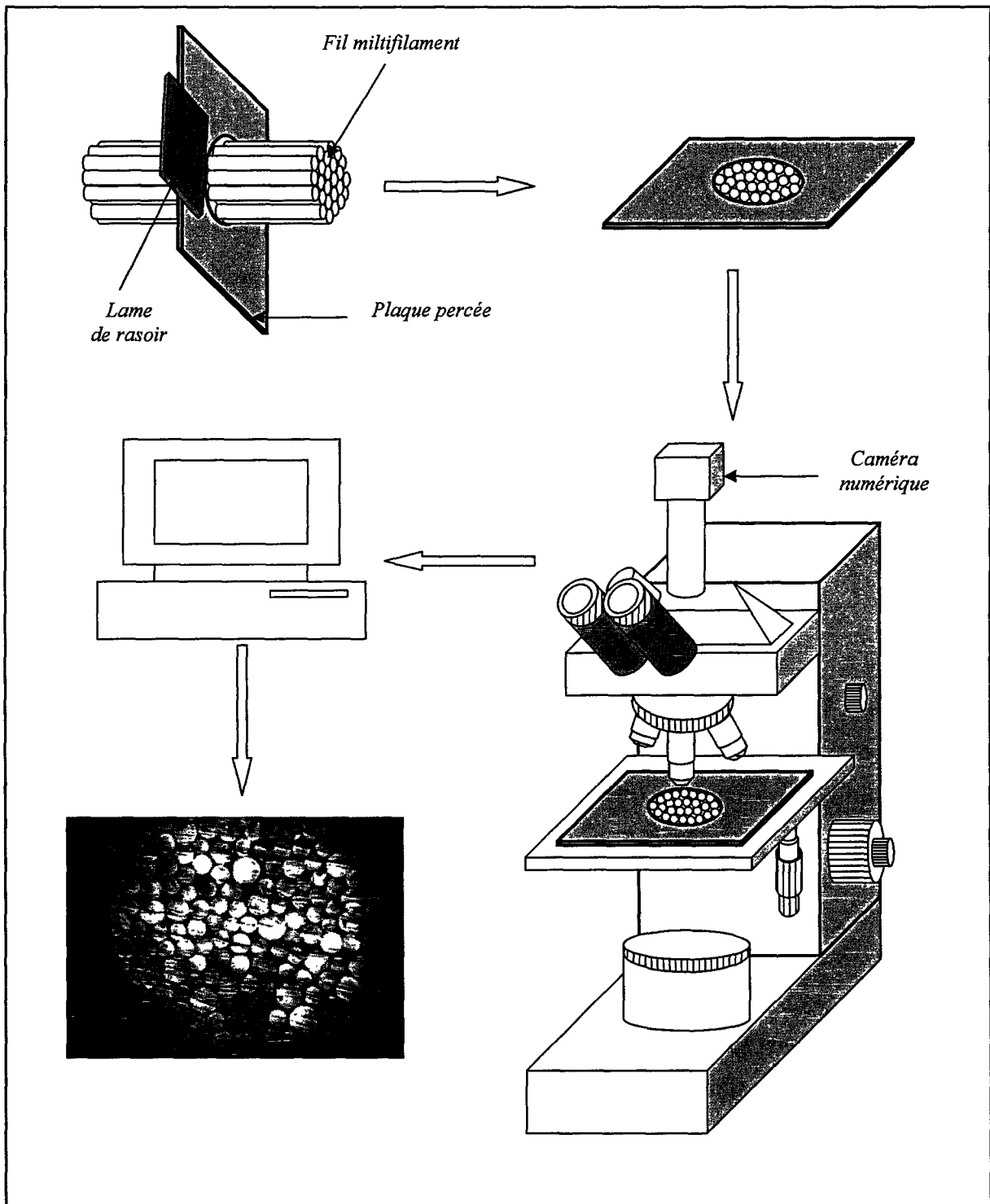


Figure B.11 : Montage expérimental pour la détermination du diamètre moyen des monofilaments extraits d'un fil multifilament.

Les mesures des propriétés mécaniques ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 5079 sur des filaments unitaires extraits des fils multifilaments. Pour ce faire, nous avons utilisé un banc de traction Zwick 1456 constitué d'une traverse mobile associée à un capteur de force de 10 N. Tous les tests ont été menés sous une atmosphère standard (température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, humidité relative de $65 \pm 5\%$). La longueur entre les mâchoires a été fixée à 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à 20 mm/min. Tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trente tests durant lesquels a été mesurée la force F (N) en fonction de l'allongement ΔL (mm).

Nous avons alors transformé les courbes (force F – allongement ΔL) fournies par la machine en courbes (contraintes σ – allongements relatifs ε) en nous rapportant à la section initiale S_0 et à la longueur de référence L_0 du filament avant essai.

La section initiale S_0 a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$S_0 (\text{mm}^2) = \frac{\pi * D^2}{4} \quad \text{Équation B.2}$$

où D représente le diamètre moyen des filaments unitaires exprimé en mm.

Ainsi, nous avons déterminé certaines caractéristiques des filaments (cf. **Figure B.12**) :

- Module d'Young
- Contrainte à la rupture
- Allongement à la rupture

Le module d'Young de chaque monofilament a été calculé en déterminant la pente de la droite passant par deux points de la courbe contrainte/allongement dont les déformations sont respectivement de 0,25 et 0,5% [121].

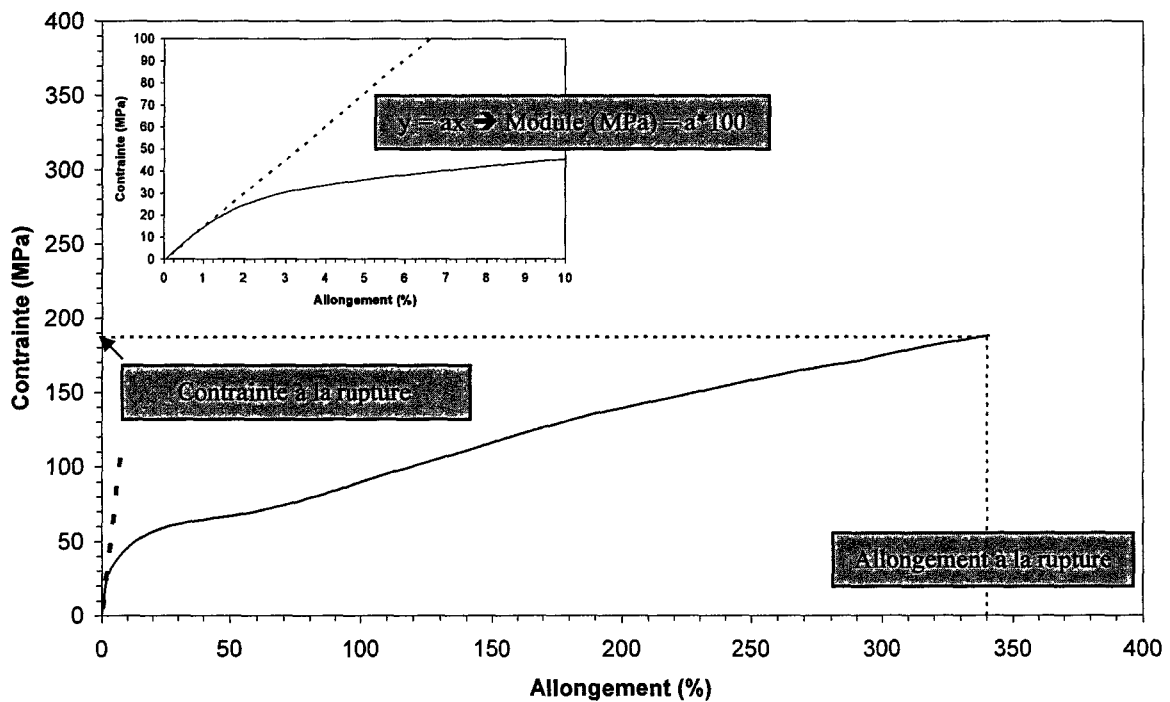


Figure B.12 : Courbe type obtenue lors des tests de traction.

II.4 - Tenue au feu

La tenue au feu des différentes formulations étudiées a été évaluée à l'aide d'un calorimètre à cône mis à notre disposition par l'équipe PERF (procédés d'élaboration des revêtements fonctionnels) du laboratoire des structures et propriétés de l'état solide (LSPES, Université de Lille I).

Cet outil est le principal test utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans les conditions proches de celles d'un incendie. L'objectif de ce test est de mesurer le débit de chaleur libérée par un matériau au cours de sa combustion.

Généralement, le terme calorimètre à cône renvoie à un appareillage complexe déterminant le débit calorifique d'un matériau par mesure de la consommation d'oxygène pendant la combustion. Dans ce travail, l'expression calorimètre à cône sera utilisée, par abus de langage, pour désigner le dispositif présenté **Figure B.13** commercialisé par la société Fire Testing Technology sous la dénomination 'mass loss calorimeter' et placé sous hotte.

Celui-ci permet une mesure du débit calorifique au moyen d'une thermopile plutôt que par consommation d'oxygène. L'évaluation du débit calorifique du produit se fait donc par la mesure du signal de sortie d'une thermopile logée dans une cheminée située au-dessus d'une éprouvette en combustion soumise à un éclairage énergétique connu produit par un radiateur conique. Le courant de sortie exprimé en millivolts est converti en débit calorifique par unité de surface (RHR : Rate of Heat Release), en utilisant une courbe de calibration réalisée au préalable par combustion dans le même appareil de méthane ayant une chaleur de combustion connue. Le temps d'ignition est également mesuré pendant l'essai.

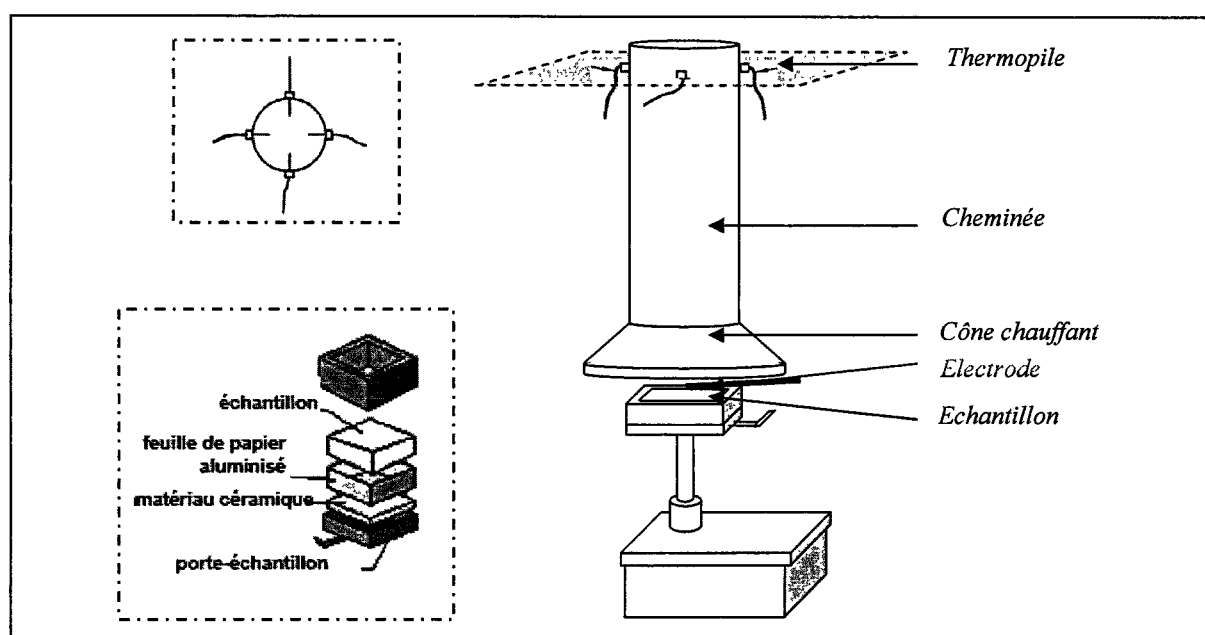


Figure B.13 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure du débit calorifique des plastiques.

Le flux de chaleur utilisé peut être réglé pour simuler différents scénarii de feu. Nous avons imposé pour l'ensemble des tests un flux thermique de 35 kW/m^2 , ce qui correspond à un incendie déclaré. Pour tous les essais effectués, l'ignition a été provoquée en utilisant une électrode comme source d'étincelle. Tous les échantillons testés ayant pour dimensions : $100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$ ont été placés dans un porte échantillon dont une description est donnée Figure B.13. Les tricots ont en plus été maintenus avec des tiges métalliques pour éviter qu'ils s'enroulent sur eux-mêmes en début de combustion.

C - Mise en oeuvre et filage de nanocomposites polypropylène / argile 98

I - Réalisation des nanocomposites à base de polypropylène	99
I.1 - Matériaux et mise en œuvre	99
I.2 - Caractérisation des nanocomposites	110
I.3 - Conclusion.....	116
II - Filage des nanocomposites polypropylène/argile	117
II.1 - Propriétés mécaniques des filaments.....	118
II.2 - Taux de cristallinité des filaments.....	123
II.3 - Tenue au feu.....	124
III - Conclusion	128

**Mise en oeuvre et filage de
nanocomposites
polypropylène / argile.**

C - Mise en œuvre et filage de nanocomposites polypropylène / argile

Cette thèse traite de l'amélioration potentielle des propriétés thermiques, mécaniques et de tenue au feu de filaments polypropylène par l'ajout de nanocharges. Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que l'approche nanocomposite est intéressante et qu'elle se concentre en partie sur l'utilisation de silicates lamellaires. Cependant, les études concernant la mise en œuvre de filaments de polypropylène nanocomposites sont relativement peu nombreuses. Ce chapitre a donc pour objectif de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de la réalisation de filaments de polypropylène renforcés par une argile lamellaire. Des conditions standards, aussi bien au niveau des matériaux que des techniques de mise en œuvre, ont été employées pour les produire. Dans une première partie, nous présentons les différents constituants ainsi que les conditions adoptées lors de la réalisation des mélanges nanocomposites. Leur morphologie et leurs propriétés thermiques sont ensuite examinées. Une seconde partie est consacrée à l'étude du filage de ces mélanges. Les propriétés thermiques et mécaniques de tels filaments sont alors étudiées. Pour finir, des surfaces textiles sont réalisées à partir de ces filaments pour tester leur comportement au feu.

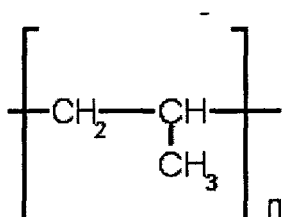
I - Réalisation des nanocomposites à base de polypropylène

I.1 - Matériaux et mise en œuvre

I.1.1 - Matériaux

I.1.1.1 - Le polypropylène

a) Données commerciales



Le polypropylène (cf. **Figure C.1**) utilisé lors de cette étude est un polypropylène homopolymère isotactique, commercialisé par la société Dow Chemical sous la référence DOW H777-25R [123].

Figure C.1 : le polypropylène

Selon la fiche technique, ce polypropylène a été spécialement développé pour le moulage par injection mais il peut tout à fait être employé pour notre procédé de filage car il présente un indice de fluidité ou MFI de 25 g/10min (230°C ; 2,16 kg) adapté à notre process. Le **Tableau C.1** présente, à titre d'information, un certain nombre de caractéristiques données par le fabricant.

Propriété	Valeur	Méthode
Physique		
Indice de fluidité : MFI (230°C ; 2,16 kg)	25 g/10min	ISO 1133
Densité	0,9 g/cm ³	ISO 1183
Mécanique*		
Module en flexion	1400 MPa	ISO 178
Contrainte au seuil d'écoulement	33 MPa	ISO 527-2
Elongation au seuil d'écoulement	10 %	ISO 527-2
Thermique*		
HDT	80 °C	ISO 75/B

Tableau C.1 : Propriétés physiques du polypropylène DOW H777-25R.
(* Données pour des échantillons moulés par injection)

Dans la suite de cette étude, nous ne désignerons plus ce polypropylène par sa référence commerciale mais par le sigle PP.

b) Analyse des transitions thermiques

Des analyses calorimétriques différentielles (DSC) sous azote ont été menées sur les granulés de polypropylène afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation ainsi que les enthalpies correspondantes à ces transitions thermiques.

La procédure décrite ci-dessous a été adoptée. Elle est d'ailleurs valide dans l'ensemble de ce chapitre, que ce soit pour l'analyse de matériaux, chargés ou non, sous forme de granulés ou de filaments.

- Maintien à 20°C pendant 3min.
- Montée en température à 10°C/min jusqu'à 200°C.
- Maintien à 200°C pendant 3 min.
- Descente à 10°C/min jusqu'à 20°C.

Ce cycle est répété une seconde fois, ce qui permet d'étudier le comportement thermique du matériau en s'affranchissant d'éventuelles variations d'historiques thermiques entre les échantillons.

La Figure C.2 reproduit un exemple représentatif des analyses réalisées.

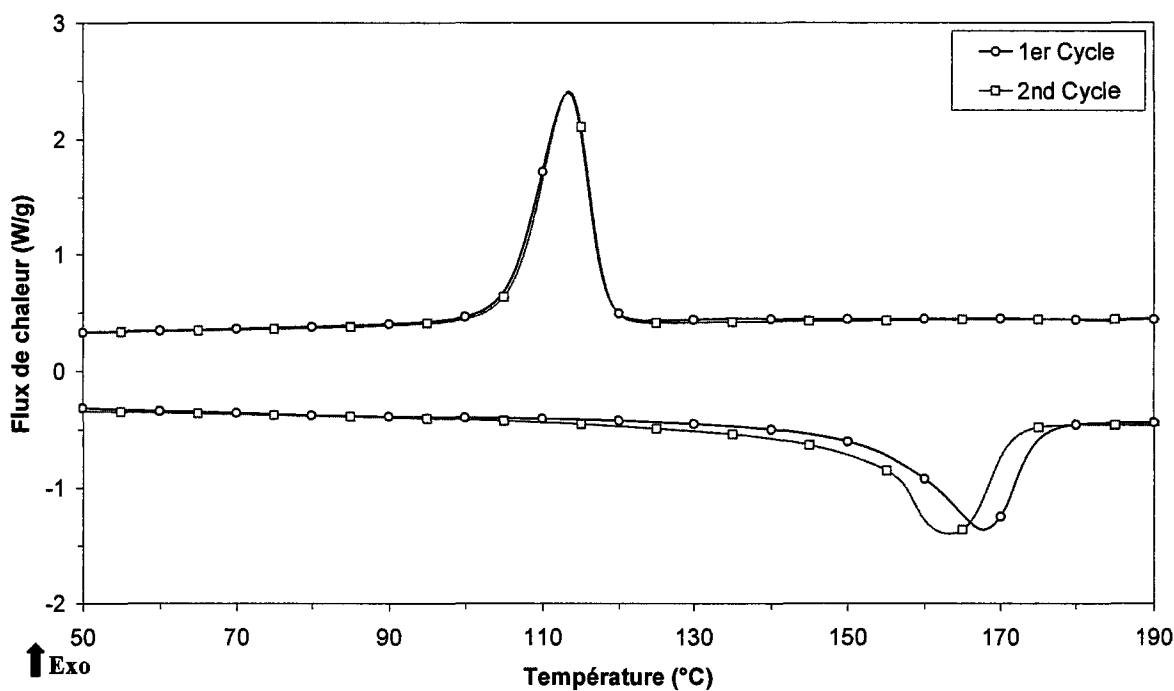


Figure C.2 : Courbes DSC du polypropylène lors de deux cycles de montée et descente en température (10 °C/min sous azote).

Les courbes de DSC laissent apparaître des endothermes globalement identiques lors des deux cycles. Ces derniers sont caractérisés par un unique pic de fusion s'étalant sur une large plage de températures avec des maxima se situant respectivement à 168°C lors de la première montée en température et à 163°C lors de la seconde. Ce décalage est dû à une réorganisation cristalline induite par une modification des conditions de cristallisation. Cependant, ces maxima nous indiquent que nous sommes dans les deux cas en présence de la forme α du polypropylène. Le pic de cristallisation présente quant à lui une symétrie quasi parfaite autour de son maximum situé à 113°C.

Le taux de cristallinité a été calculé à partir de l'aire du pic de fusion en utilisant l'Équation B.1 qui, pour rappel, se présente sous la forme :

$$X_P(\%) = \frac{\Delta H_{f_{cor}}}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Équation B.1}$$

Dans le cas du polypropylène, $\Delta H_{f_{cor}}$ est égal à l'enthalpie apparente de fusion de l'échantillon et ΔH_f^0 est fixé à 209 J/g [124].

Le taux de cristallinité calculé est de 45,2 % pour le PP reçu tel quel (première montée en température) et de 48,5 % après effacement de l'historique thermique (seconde montée en température).

c) Analyse de la stabilité thermique

La stabilité thermique du polypropylène a été évaluée en réalisant des analyses thermogravimétriques sous un flux d'air et d'azote avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, de 30°C à 800°C. Les courbes de ces analyses (masse résiduelle et dérivée de la masse résiduelle par rapport à la température) sont reportées sur la Figure C.3. Elles mettent en évidence l'effet de l'oxygène sur la dégradation du polypropylène. Sous atmosphère oxydante, la dégradation du PP se déroule en une seule étape dans le domaine de température 50-500°C. La majeure partie de la décomposition se produit entre 225°C et 370°C avec une vitesse maximale de dégradation à 309°C. Sous atmosphère inerte, la dégradation du PP se déroule également en une étape centrée entre 340°C et 500°C avec, d'une part, un maximum de la courbe dérivée à 455°C, et d'autre part, une vitesse de dégradation supérieure à celle rencontrée sous air.

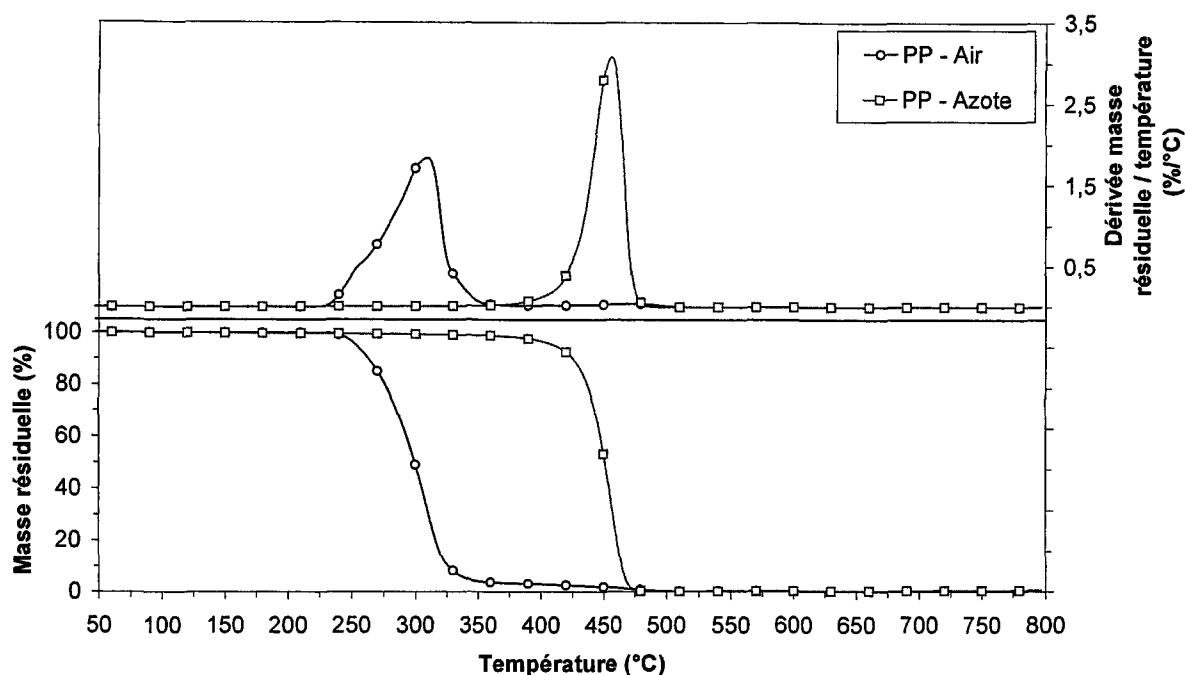


Figure C.3: Courbes thermogravimétriques du polypropylène sous un flux d'air et d'azote (10°C/min).

I.1.1.2 - Argile Lamellaire

a) Données commerciales

L'argile utilisée dans cette étude est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product, sous la référence Cloisite®15A [125]. Cette argile a été sélectionnée car elle présente, selon le fabricant, un traitement de surface particulièrement adapté aux polymères hydrophobes tels que le polypropylène. Cette argile est, en fait, obtenue à partir d'une montmorillonite naturelle qui a été modifiée par une technique d'échange cationique. Les cations compensateurs, Na^+ , ont en effet été substitués par des ions alkylammonium quaternaires. La représentation de ces ions est donnée en **Figure C.4**. Ils se caractérisent par une tête polaire, N^+ , comportant deux groupements méthyle (CH_3) et deux chaînes hydrocarbonées (HT) dont la composition est donnée dans le **Tableau C.2**.

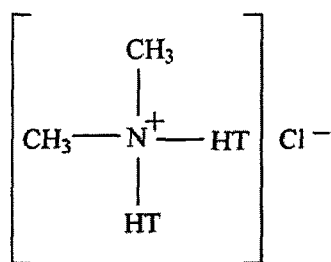


Figure C.4 : Structure chimique de l'organomodifiant de la Cloisite®15A.

Chaînes hydrocarbonées aliphatique (HT)	%
C ₁₈ H ₃₇	~ 65
C ₁₆ H ₃₃	~ 30
C ₁₄ H ₂₉	~ 5

Tableau C.2 : Composition des chaînes hydrocarbonées de la Cloisite®15A.

La Cloisite®15A, notée ultérieurement C15A, se présente sous la forme d'une poudre dont la granulométrie moyenne est de 6 µm. Un ensemble de propriétés données par le fournisseur est résumé dans le **Tableau C.3**.

Couleur	Blanc
Taille des particules	10% < 2 µm ; 50% < 6 µm ; 90% < 13 µm
Masse volumique	1,66 g.cm ⁻³
Espace inter-feuillets	31,5 Å
Humidité (% max)	2%
Organomodifiant	diméthy-dihydrogéné-tallow alkyl
Concentration en organomodifiant	125 meq/100g
Pourcentage massique en organomodifiant	43%

Tableau C.3 : Caractéristiques de la Cloisite®15A.

b) Analyse de la stabilité thermique

Le comportement thermique des argiles, et plus particulièrement de leur traitement organique, est une donnée importante dans la préparation des nanocomposites et des propriétés physiques et mécaniques qui en découlent. La dégradation des argiles peut, d'une part, affecter les conditions thermodynamiques lors de l'intercalation du polymère en voie fondue en raison des possibles modifications chimiques de la structure du surfactant. D'autre part, la décomposition du surfactant peut engendrer des sites indésirables de réaction avec la matrice.

Faisons une légère disgrégation bibliographique pour mieux comprendre les réactions et mécanismes qui peuvent se produire.

Xie et al. [126,127], en couplant des analyses thermogravimétriques ainsi que des analyses de spectroscopie de masse et de spectroscopie infrarouge, ont étudié la dégradation d'un certain nombre de montmorillonites naturelles et modifiées pour en établir les mécanismes de dégradation.

Le mécanisme suivant a finalement été proposé :

- ❑ Etape 1 : $T < 200^{\circ}\text{C}$
Départ de l'eau libre adsorbée
- ❑ Etape 2 : $200^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C}$
Départ de l'eau liée aux ions modifiant
Dégagement de CO_2
Départ de fragments des longues chaînes alkyles de l'organomodifiant
- ❑ Etape 3 : $500^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$
Départ de l'eau provenant de la déshydroxylation des feuillets
Dégagement de CO_2
- ❑ Etape 4 : $800^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$
Dégagement de CO_2 qui peut s'expliquer par la dégradation des produits de décomposition de l'organomodifiant (alcane, alcènes...) adsorbés préalablement à la surface des feuillets d'argile.

J.M. Cervantes-UC et al. [128] ont étudié la dégradation, sous atmosphère inerte, d'un certain nombre d'argiles commerciales dont la Cloisite[®]15A. L'analyse des gaz par spectroscopie infrarouge ont également montré le dégagement d'eau, de composés aliphatiques et de dioxyde de carbone lors de la décomposition de l'organomodifiant. Deux mécanismes de dégradation sont généralement évoqués (**Figure C.5**) : la réaction d'élimination d'Hoffmann et la réaction de substitution nucléophile SN_2 . Les auteurs suggèrent en plus un mécanisme alternatif pour expliquer la présence de certains produits de dégradation. Ces produits résulteraient de la dégradation de fragments des chaînes hydrocarbonées et de la décomposition de l'excès de surfactant présent.

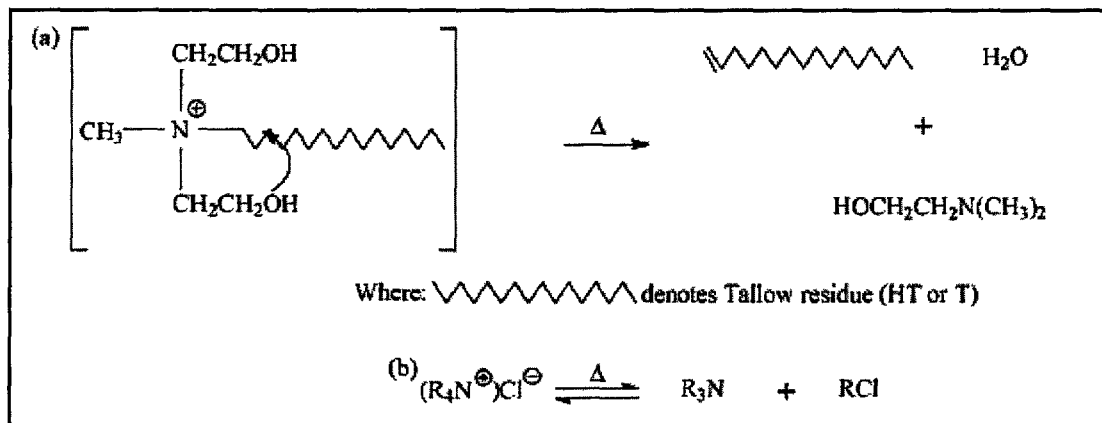


Figure C.5 : Représentation schématique de la réaction d'élimination d'Hoffman (a) et de la réaction de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$ (b) [128].

L'absence de groupement hydroxide dans l'organomodifiant de la Cloisite®15A laisse à penser que le mécanisme de substitution nucléophile est le plus probable. Pour finir, les auteurs ont mis en évidence l'effet de la distance interfoliaire de l'argile sur la dégradation thermique de l'argile en comparant le comportement de la Cloisite®15A et de Cloisite®20A présentant le même organomodifiant mais des distances interfoliaires différentes. Une gamme de produits de dégradation plus importante est dégagée pour la Cloisite®20A explicable en partie par un confinement plus important dû à un espace interfoliaire restreint.

Bien que le but de cette étude ne soit pas l'étude de la dégradation thermique de l'organomodifiant, nous avons néanmoins procédé à des analyses thermogravimétriques de la Cloisite®15A, sous air et sous azote. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la Figure C.6. Ces analyses confirment les résultats obtenus dans les études précédemment évoquées. Les courbes dérivées montrent que l'organomodifiant présente, quelle que soit l'atmosphère d'étude, une première dégradation en dessous de 100°C attribuable au départ de l'eau. Sur la plage de températures comprises entre 100 et 800°C, la décomposition de l'organomodifiant peut ensuite être séparée en deux grandes étapes. Sous atmosphère oxydante, la première étape se déroule entre 180 et 400°C et est associée au départ de l'organomodifiant non confiné dans la région interlamellaire. La deuxième étape a lieu entre 400 et 800°C. La présence d'oxygène et d'ions métalliques dans la structure minérale de l'argile permet des réactions catalytiques favorisant des scissions supplémentaires des produits de décomposition de l'organomodifiant (alcènes,...). Sous atmosphère inerte, la première étape se produit dans une gamme de températures comprises

entre 180 et 460°C et la deuxième entre 460 et 800°C. De plus, à l'erreur de mesure près, la Cloisite®15A contient environ 45 % en poids d'organomodifiant.

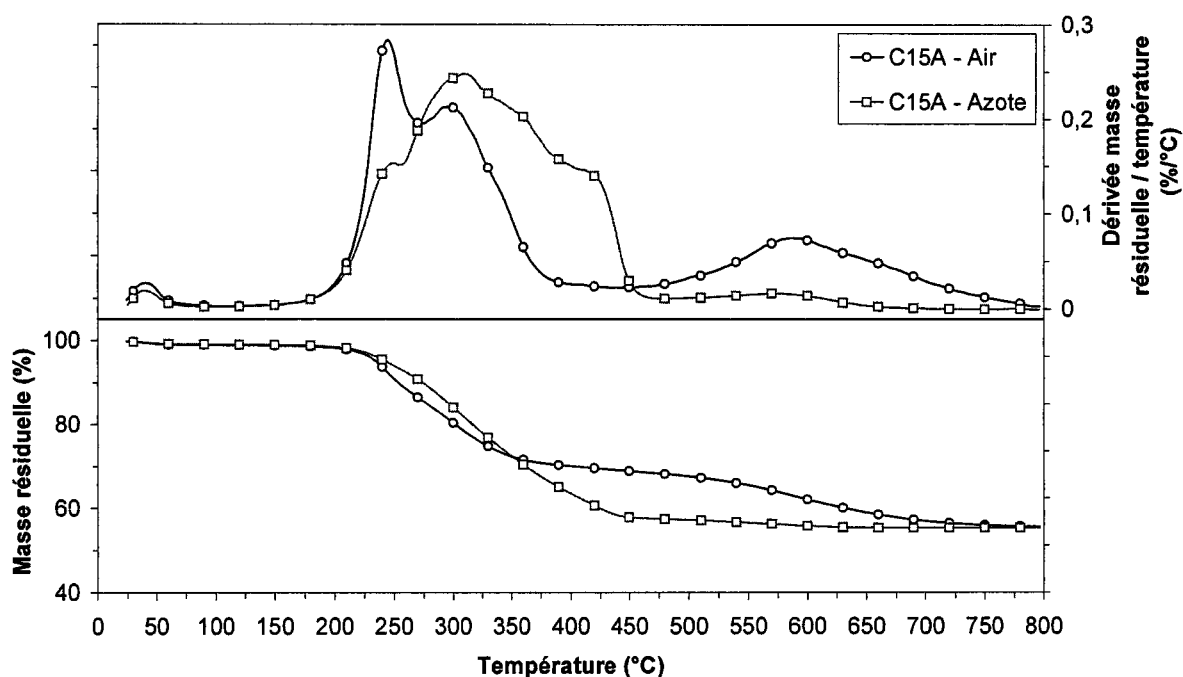


Figure C.6 : Courbes thermogravimétriques de la Cloisite®15A sous un flux d'air et d'azote (10 °C/min).

I.1.1.3 - L'agent compatibilisant : le polypropylène greffé anhydride maléique

a) Données commerciales

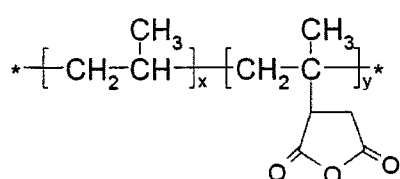


Figure C.7 : le polypropylène greffé anhydride maléique

L'agent compatibilisant utilisé pour la réalisation des nanocomposites polypropylène/argile est un polypropylène greffé anhydride maléique (cf. Figure C.7) de chez Eastman : l'Epolene G-3003.

Dans la suite de cette étude, ce polypropylène greffé anhydrique maléique sera désigné par le sigle PPgMA.

Les principales caractéristiques de ce produit sont regroupées dans le **Tableau C.4**. Ce compatibilisant a été choisi en tenant compte de l'étude bibliographique. Il possède des valeurs intermédiaires de masse molaire et de teneur en anhydride maléique laissant supposer une miscibilité avec la matrice et une réactivité suffisante avec la charge.

M_n	27200 g/mol
M_w	52000 g/mol
Teneur en anhydride maléique (% en masse)	0,8 %
Indice de fluidité : MFI (190°C ; 2,16 kg)	12,7 g/10min

Tableau C.4 : Principales caractéristiques de l'Epolene G-3003.

b) Analyses des transitions thermiques

Le comportement thermique du PPgMa, lors d'une analyse en DSC dans les mêmes conditions que pour le PP, est présenté sur la **Figure C.8**.

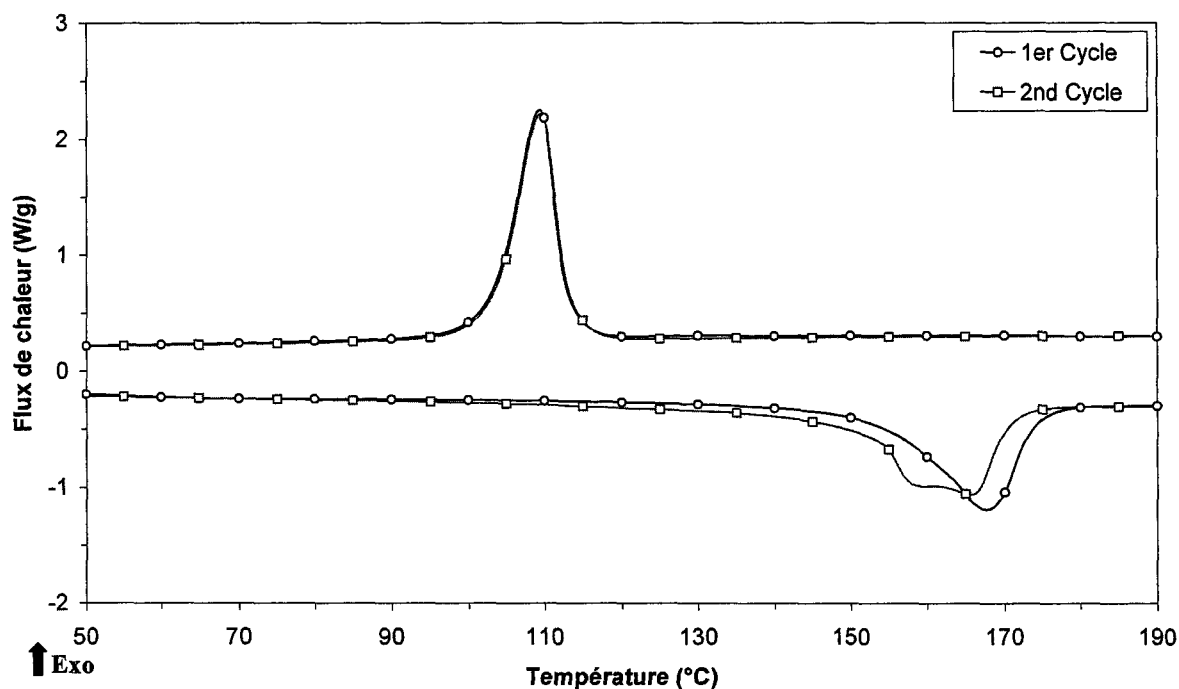


Figure C.8 : Courbes DSC du polypropylène greffé anhydride maléique lors de deux cycles de montée et descente en température (10 °C/min sous azote).

Les endothermes ont une forme différente lors des deux montées en température. Un unique pic de fusion dont le maximum se situe à 168°C est constaté lors de la première montée en température alors qu'il se dédouble lors de la seconde montée en température. Un épaulement apparaît 6°C avant le maximum de fusion qui se situe à 166°C. Ce comportement peut être attribué à la présence d'une double population cristalline.

Le taux de cristallinité du polypropylène greffé anhydride maléique est mesuré à partir de l'Équation B.1 en appliquant la correction suivante :

$$\Delta H_{f_{cor}} = \frac{\Delta H_f}{(1 - \phi_{MA})} \quad \text{Équation C.1}$$

où ΔH_f est l'enthalpie apparente de fusion de l'échantillon

ϕ_{MA} est la teneur en anhydride maléique

NB : Dans le calcul du taux de cristallinité du PPgMA, la valeur de ΔH_f^0 est la même que pour le PP, soit 209 J/g.

Il apparaît que le PPgMA présente un taux de cristallinité de 37,9% mesuré lors de la première montée en température et de 42,8% lors de la seconde. Les températures de fusion du PP et du PPgMA sont sensiblement identiques alors que le taux de cristallinité du PPgMA est légèrement inférieur à celui du PP.

En ce qui concerne le comportement de cristallisation, le PPgMA et le PP ont des pics de forme semblable. Aucune modification significative de la cinétique de cristallisation n'a été constatée. Seule une légère diminution de 3°C du maximum du pic de cristallisation du PPgMA par rapport au PP peut être observée. On peut donc raisonnablement supposer qu'il va y avoir co-cristallisation des parties cristallines de la matrice et de l'agent compatibilisant lors du refroidissement des différentes formulations que nous allons étudier.

c) Analyse de la stabilité thermique

Les résultats des analyses thermogravimétriques réalisées sous air et azote, non représentés ici, ont confirmé, à l'erreur de mesure près, que le PPgMA et le PP se dégradent de façon identique.

I.1.2 - Mise en œuvre des nanocomposites

I.1.2.1 - Formulations étudiées

La réalisation de filaments nanocomposites nécessite dans un premier temps de mettre en œuvre divers mélanges. Nous avons choisi de faire varier uniquement le taux d'argile de 0 à 5%, tout en maintenant le ratio entre le polypropylène et le polypropylène greffé anhydride maléique constant (18/1). La désignation des échantillons et les proportions des différents produits les constituant sont données dans le **Tableau C.5**.

Echantillon	PP (% massique)	PPgMA (% massique)	C15A* (% massique)
C0G0	94,74	5,26	0
C1G0	93,79	5,21	1
C3G0	91,89	5,11	3
C5G0	90	5	5

Tableau C.5 : Désignation et composition des mélanges PP/PPgMA/argile étudiés
(* le pourcentage indiqué correspond à la fraction organique et inorganique de la Cloisite®15A)

Ces formulations seront également utilisées à titre de comparaison dans le **Chapitre E** traitant de la recherche de synergie entre deux charges. Les lettres C et G correspondent donc respectivement aux deux charges étudiées : la Cloisite®15A et le graphite. Les chiffres indiqués après les différentes lettres représentent le pourcentage massique de chaque charge introduit dans les formulations.

I.1.2.2 - Conditions de mise en oeuvre

Toutes les formulations étudiées ont été réalisées avec l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 présentée dans le **Chapitre B**. La mise en œuvre s'est faite en une seule étape. L'ensemble des constituants a été introduit simultanément dans la zone principale d'alimentation. Les températures des cinq zones de chauffe ont été fixées respectivement à 110, 170, 200, 200, 200°C. La vitesse de rotation des vis a été maintenue à 100 tours par minute pour assurer un compromis entre le taux de cisaillement et le temps de résidence.

I.2 - Caractérisation des nanocomposites

I.2.1 - Analyse de la morphologie

La morphologie du nanocomposite C5G0 a été observée par MET (cf. **Figure C.9**). Les lignes noires représentent les feuillets de silicate de la C15A dont l'épaisseur est d'environ 1 nm. La **Figure C.9 a**, montre une vue d'ensemble de l'échantillon. Une dispersion homogène de petits paquets d'argile de taille inférieure à 1 μm est observable. Sur la **Figure C.9 b**, un zoom sur un paquet de taille moyenne laisse apparaître des empilements de feuillets de densités différentes. Nous avons agrandi l'image et tenté de mesurer la distance entre deux feuillets à l'aide d'un logiciel de traitement d'image. Toutefois, la pixellisation ne nous a pas permis de mesurer des distances entre les feuillets supérieures à celle d'origine (3,15 nm). Nous supposons donc être en présence d'une morphologie proche de celle d'un microcomposite.

La dispersion des feuillets d'argile dans les mélanges contenant moins d'argile n'a pas été étudiée. Néanmoins, nous pouvons émettre l'hypothèse que la dispersion des lamelles de silicate au sein de ces mélanges est similaire voire meilleure que celle observée pour l'échantillon C5G0 contenant le plus fort taux de charge.

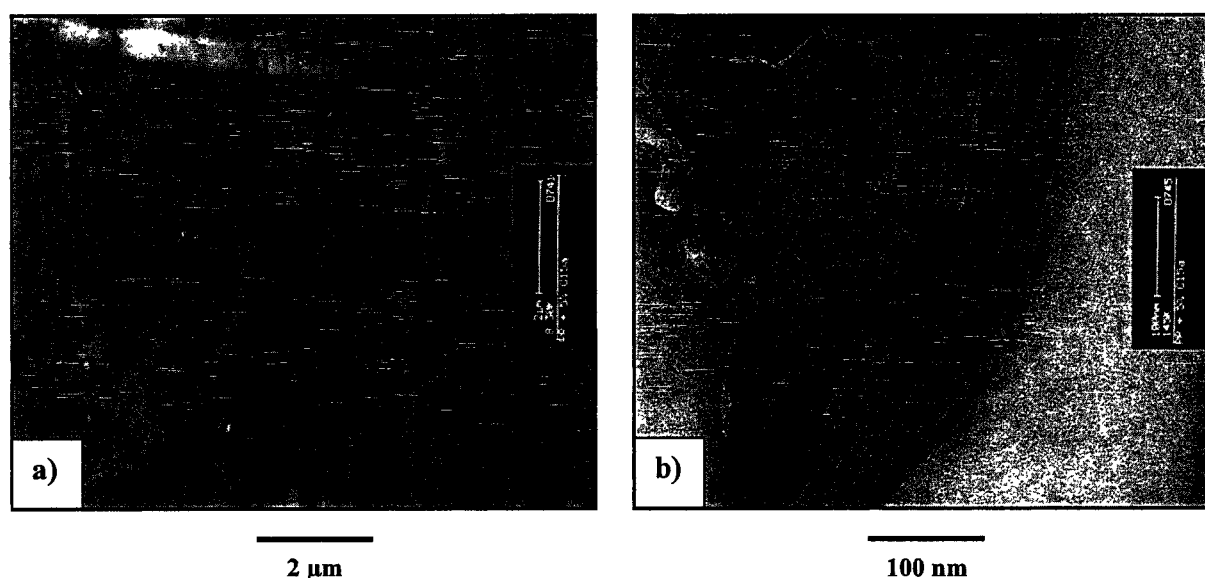


Figure C.9 : Images MET du mélange C5G0 à faible (a) et plus fort (b) grossissement.

I.2.2 - Analyse des transitions thermiques

L'influence de l'introduction d'argile sur les propriétés thermiques du polypropylène est présentée sur les **Figure C.10** et **Figure C.11** et est résumée dans le **Tableau C.6**.

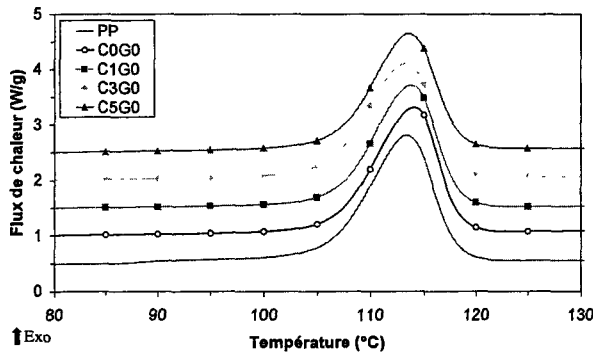


Figure C.10 : Courbes DSC des formulations PP/PPgMA/C15A (Descente en température à 10°C/min sous azote).

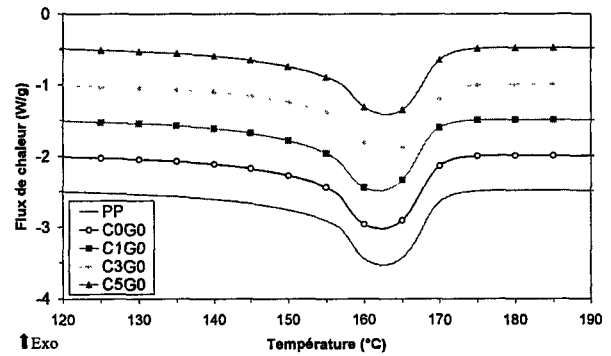


Figure C.11 : Courbes DSC des formulations PP/PPgMA/C15A (Seconde montée en température à 10°C/min sous azote).

Les **Figure C.10** et **Figure C.11** présentent respectivement les flux de chaleur lors de la cristallisation et la fusion à 10°C/min sous azote des différentes formulations PP/PPgMA/C15A. Les courbes ont été translattées pour plus de clarté. La courbe du PP, extrudé dans les mêmes conditions, est également présentée. Aucune modification particulière du comportement thermique du polypropylène n'a été constatée lors de l'ajout de la Cloisite®15A. Les températures de fusion (T_f), de cristallisation (T_c) et les cinétiques de cristallisation varient très peu.

A partir des pics de fusion, le taux de cristallinité (X_p) des différentes formulations a pu être calculé (**Équation B.1**) en appliquant la correction suivante :

$$\Delta H_{f_{cor}} = \frac{\Delta H_f}{\phi_{PP} + \phi_{PPgMA} \times (1 - \phi_{MA})} \quad \text{Équation C.2}$$

où ΔH_f est l'enthalpie apparente de fusion de l'échantillon

ϕ_{PP} est la fraction de polypropylène

ϕ_{PPgMA} est la fraction de polypropylène greffé anhydride maléique

ϕ_{MA} est la teneur en anhydride maléique

NB : Dans le calcul du taux de cristallinité des différents échantillons, la valeur de ΔH_f^0 est la même que pour le PP, soit 209 J/g.

La différence la plus notable se situe au niveau du taux de cristallinité. En effet, une légère baisse est constatée lors de l'ajout de l'agent compatibilisant à la matrice PP (cf. **Tableau C.6**). Néanmoins, nous pouvons également remarquer que cette baisse ne s'accroît pas en présence d'argile.

Echantillon	T _c (°C)	T _f (°C)	X _P (%)
PP _{extrudé}	113,4	162,5	47,2
C0G0	114,1	162,2	44,6
C1G0	113,8	161,9	43,9
C3G0	113,3	163,3	43,5
C5G0	113,5	162,9	44,1

Tableau C.6 : Caractéristiques thermiques des échantillons PP/PPgMA/C15A.

I.2.3 - Analyse de la stabilité thermique

Les courbes des analyses thermogravimétriques des différentes formulations, réalisées sous air (cf. **Figure C.12**) et sous azote (cf. **Figure C.13**) à 10°C/min, montrent une seule étape de dégradation pour tous les mélanges étudiés.

Des différences existent néanmoins selon l'atmosphère d'étude. Ainsi, en conditions thermo-oxydantes les formulations nanocomposites (C1G0, C3G0 et C5G0) commencent à se dégrader plus tôt. Elles présentent ensuite un décalage important de leurs pertes de masse vers les plus hautes températures comparativement à la référence (C0G0). En fixant comme température caractéristique de dégradation celle correspondant au maximum de la dérivée de la masse résiduelle par rapport à la température, une augmentation d'environ 90°C de la stabilité thermique peut être constatée dans le meilleur des cas (C5G0). Pour finir, aucune différence significative du résidu, autre que celle attribuée à la présence de la partie inorganique de la C15A, n'est entrevue. Sous azote, une légère baisse de la stabilité thermique est constatée en terme de température caractéristique de dégradation (cf. maximum de la dérivée) lors de l'ajout de C15A bien que la dégradation démarre à plus haute température. Des comportements opposés en terme d'amélioration ou de réduction de la stabilité thermique sous atmosphère inerte ont été rapportés dans la littérature.

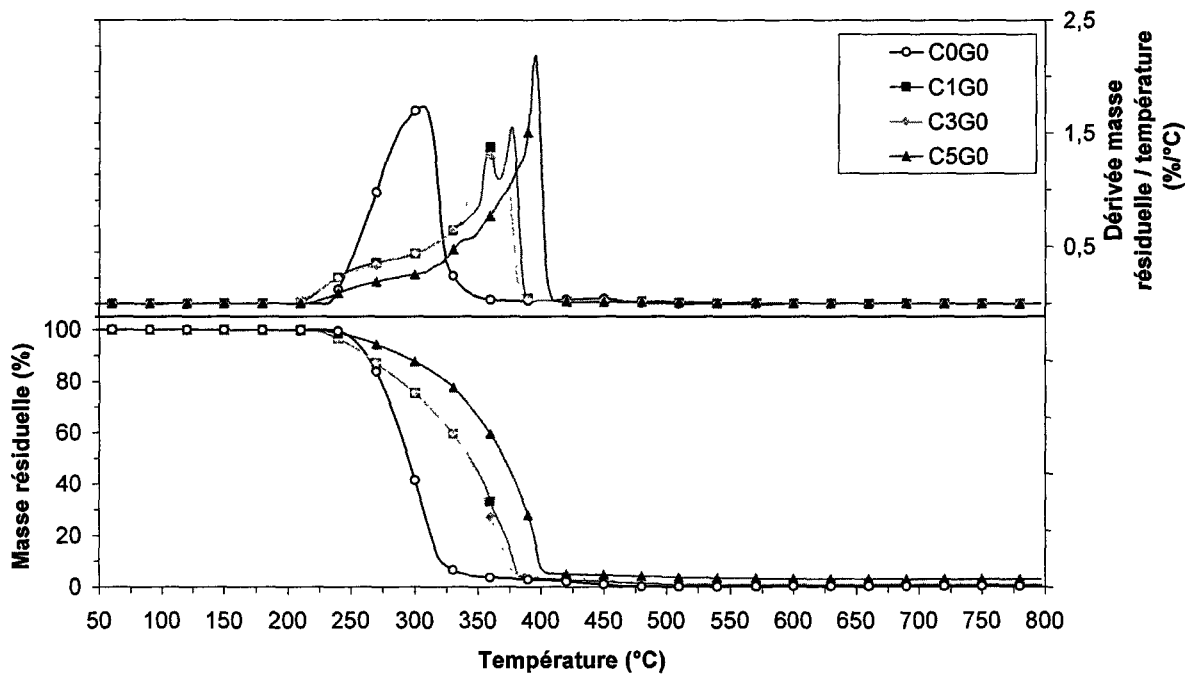


Figure C.12 : Courbes thermogravimétriques des formulations PP/PPgMA/C15A sous air (10 °C/min).

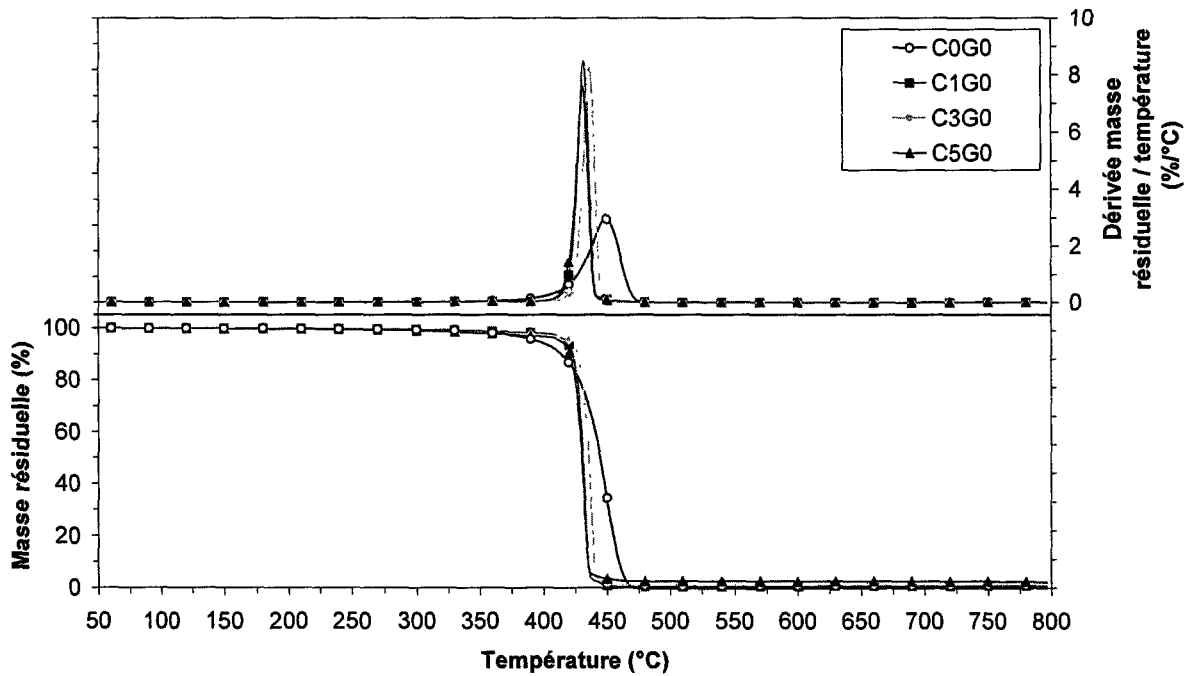


Figure C.13 : Courbes thermogravimétriques des formulations PP/PPgMA/C15A sous azote (10 °C/min).

Afin de mieux estimer l'influence de la Cloisite®15A sur la stabilité thermique de la matrice, les courbes de différence de masses résiduelles, obtenues pour les formulations étudiées, sont présentées en **Figure C.14** et **Figure C.15**. Elles représentent pour chaque formulation la différence entre l'ATG expérimentale et l'ATG théorique, calculée par combinaison linéaire des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leur concentration, en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celle des autres constituants.

La différence de masse résiduelle $\Delta(M(T))$ est calculée de la façon suivante :

$$\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{théo}}(T) \quad \text{Équation C.3}$$

où $M_{\text{exp}}(T)$ = masse résiduelle expérimentale de la formulation en fonction de T

$M_{\text{théo}}(T)$ = masse résiduelle théorique de la formulation en fonction de T

$$M_{\text{théo}}(T) = \sum_{i=1}^n X_{C_i} M_{C_i}(T) \quad \text{Équation C.4}$$

où $M_{C_i}(T)$ = masse résiduelle expérimentale du composant i en fonction de T

X_{C_i} = taux de charge massique du composant i

avec

$$\sum_{i=1}^n X_{C_i} = 1 \quad \text{Équation C.5}$$

Les courbes de différence de masses résiduelles (cf. Figure C.14 et Figure C.15) ont été tracées en choisissant :

$$C_1 = C0G0 \quad (PP+PPgMA)$$

$$C_2 = C15A$$

Nous avons décidé de combiner la courbe du mélange PP/PPgMA avec celle de la Cloisite®15A plutôt que de combiner les courbes des différents constituants (PP, PPgMA et C15A) pris séparément. Ce choix a été fait pour montrer les interactions entre l'argile et la matrice.

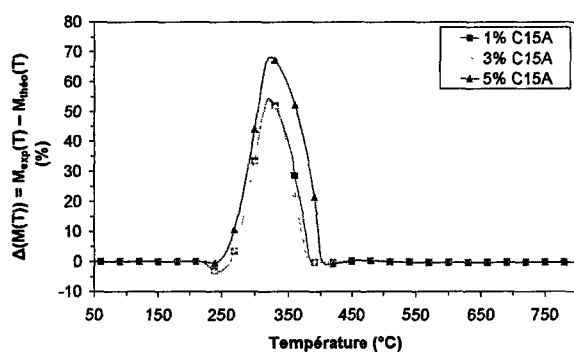


Figure C.14 : Courbes de différence de masses résiduelles des formulations PP/PPgMA/C15A sous air.

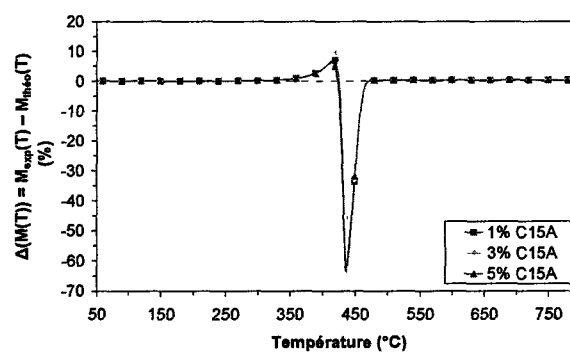


Figure C.15 : Courbes de différence de masses résiduelles des formulations PP/PPgMA/C15A sous azote.

Les courbes de différence de masses résiduelles des différentes formulations montrent des comportements antagonistes sous air et sous azote.

□ Sous air

Une légère déstabilisation se produit entre 210 et 260°C avec l'ajout de 3 et 5% de C15A. Une nette stabilisation de la matrice est ensuite observée jusqu'à environ 400°C pour toutes les formulations. Elle peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice formée après la volatilisation du polymère et le réarrangement des feuillets d'argile. Cette dernière peut, d'une part, faire barrière à la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de l'échantillon et limiter de plus amples dégradations. D'autre part, elle peut ralentir le dégagement des produits volatils générés durant la décomposition. Un second mécanisme est parfois évoqué pour expliquer l'amélioration de la stabilité thermique. Il s'agit d'un effet catalytique de l'argile favorisant la formation d'un « char » [129]. Les auteurs se sont basés sur la dégradation d'argiles modifiées par des sels d'ammonium possédant des chaînes alkyles pour en expliquer le mécanisme. Ils expliquent que la présence d'oxygène peut favoriser la scission des liaisons C-H permettant la formation d'un résidu stable. Ils suggèrent que l'acidité de l'argile due à la présence des groupes -OH en bordure des feuillets, qui est renforcée par la présence de cations à la surface, favorise la formation d'une phase carbonée. *Gianelli et al.* [50] ont quant à eux indiqué que le mécanisme de volatilisation semble prédominer dans des conditions d'analyses similaires.

□ Sous azote

Quel que soit le taux de C15A, une stabilisation entre 330 et 430°C est suivie d'une importante déstabilisation jusqu'à 480°C. Dans notre étude, nous pouvons conclure que la Cloisite®15A semble catalyser la pyrolyse du PP.

I.3 - Conclusion

Des mélanges de polypropylène avec de la Cloisite®15A ont été réalisés par extrusion avec l'ajout d'un agent compatibilisant. Les analyses en MET ont démontré, à l'échelle micronique, une dispersion homogène de l'argile au sein de la matrice. Par contre, à l'échelle nanométrique, il a été révélé une morphologie que l'on peut qualifier de morphologie microcomposite. La présence de C15A n'influe pas sur la cristallisation. En particulier, aucun effet nucléant n'a pu être constaté. Pour finir, la stabilité thermique a été étudiée dans des conditions thermo-oxydantes et de pyrolyse. Des effets opposés ont été observés. La C15A a un effet bénéfique uniquement en présence d'oxygène. Une augmentation de la stabilité pouvant atteindre 90°C en présence de 5% d'argile a d'ailleurs été mise en évidence.

II - Filage des nanocomposites polypropylène/argile

Les mélanges PP/PPgMA/C15A préalablement mis en œuvre ont été filés à l'aide du pilote de filage Spinboy I (cf. Chapitre B, § I.2) afin d'estimer l'influence de la C15A sur les propriétés thermiques, mécaniques et de tenue au feu de filaments polypropylène nanocomposites. La température des cinq zones de chauffe de la monovis d'extrusion a été fixée selon un gradient de température de 180 à 220°C avec un pas de 10°C entre chaque zone. La température a été maintenue à 230°C au niveau des filières. Pour le rouleau d'alimentation, nous avons adopté les conditions suivantes : température égale à 70°C et vitesse maintenue à 200 m/min. En ce qui concerne le rouleau d'étirage, la température est restée constante et égale à 80°C alors que la vitesse a varié de 400 à 900 m/min selon l'étirage désiré (de 2 à 4,5).

Le **Tableau C.7** regroupe les taux d'étirage maximal ($E = V_{\text{rouleau d'étirage}} / V_{\text{rouleau d'alimentation}}$) qui ont pu être appliqués pour chaque formulation lors du filage. La valeur indiquée correspond au taux atteint avant la casse des multifilaments. Pour être plus clair, un taux d'étirage maximal de 4,5 signifie que la casse des filaments s'est produite lors de la transition : passage de la vitesse du rouleau d'étirage de 900 à 1000 m/min. Seule exception à cette règle, la formulation contenant 5% en masse d'argile : en effet, des filaments ont commencé à se rompre après plusieurs minutes avec une vitesse du rouleau d'étirage fixée à 400 m/min. Néanmoins, des mesures du taux de cendre ont confirmé la présence de 5% de C15A dans les filaments utilisés pour réaliser les différents tests.

Du PP vierge, n'ayant subi aucun traitement (pas d'extrusion, etc.), a également été filé à titre de comparaison. L'ajout de PPgMA à la matrice PP ne modifie pas le taux d'étirage maximal applicable aux filaments. Il n'en est pas de même pour l'ajout d'argile. En effet, seul le mélange C1G0 ayant un taux de charge de 1% en masse a pu être filé dans les mêmes conditions que le PP. Au-delà, plus la quantité de C15A est importante, moins le taux d'étirage maximal applicable est élevé. Un taux de 5% est l'extrême limite à la réalisation d'un fil multifilament. Un taux supérieur à 3% en masse peut être considéré comme non filable par les industriels du fait de l'incertitude concernant la réalisation en continu d'un mélange plus chargé. Nous allons désormais voir en quoi cette diminution du taux d'étirage maximal applicable influe sur les propriétés mécaniques des filaments.

Echantillon	Taux d'étirage maximal applicable
PP _{vierge}	4,5
C0G0	4,5
C1G0	4,5
C3G0	2,5
C5G0	< 2

Tableau C.7 : Taux d'étirage maximal applicable sur les multifilaments lors du filage.

II.1 - Propriétés mécaniques des filaments

II.1.1 - Module d'Young

Les propriétés mécaniques des monofilaments, constitutifs des fils multifilaments préalablement réalisés, sont testées lors d'essais en traction uniaxiale dans les conditions indiquées au Chapitre B § II.3. La Figure C.16 présente le module d'Young moyen obtenu pour les monofilaments issus de chaque formulation en fonction du taux d'étirage. Les écarts types ne sont volontairement pas représentés pour ne pas alourdir la lecture du graphique.

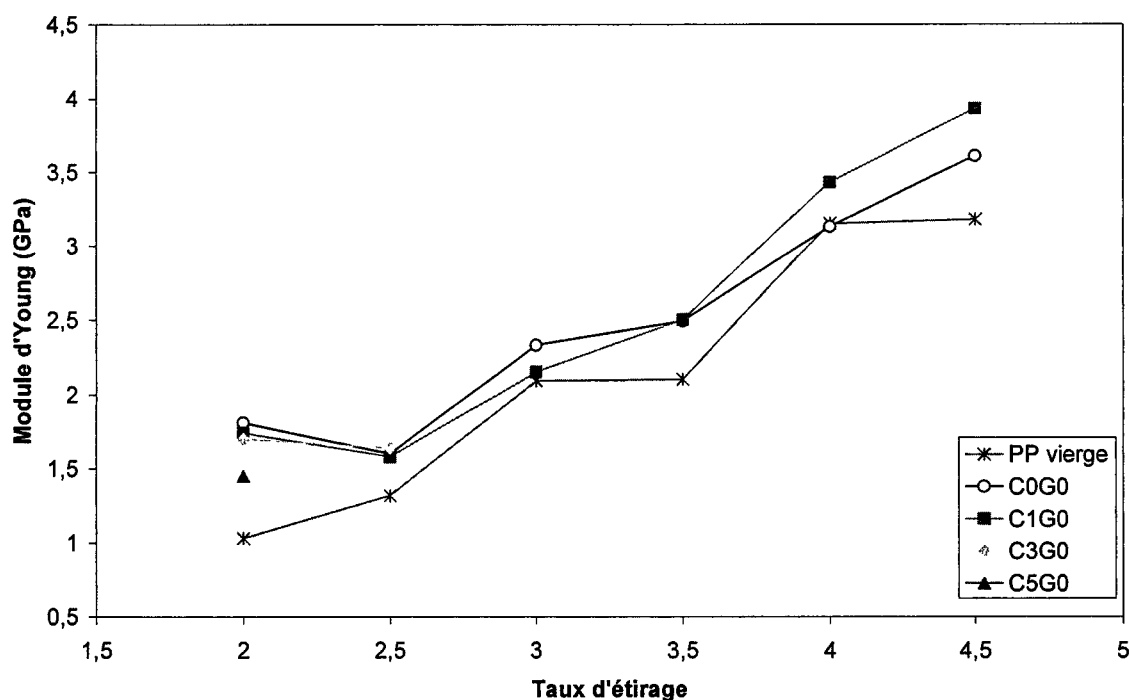


Figure C.16 : Module d'Young des monofilaments extraits des multifilaments de polypropylène nanocomposite, en fonction du taux d'étirage.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Lorsque le taux d'étirage augmente, on remarque globalement une augmentation du module des filaments PP_{vierge}, C0G0 et C1G0. C'est en parfaite cohérence avec le fait que plus les macromolécules sont orientées, plus le système est rigide.
- Une fois dépassé le seuil des 1% de C15A, plus on ajoute d'argile, plus les propriétés mécaniques se détériorent. C'est d'autant plus vrai si l'on compare le module calculé pour chaque filament étiré au maximum (cf. **Tableau C.8**). Ainsi le module des filaments C3G0 et C5G0 baisse respectivement de 48 et 54% par rapport à celui du PP_{vierge}.
- Pour un étirage donné, en choisissant comme référence le PP vierge, nous constatons une amélioration du module d'Young en présence simultanée d'une faible quantité de polypropylène greffé anhydride maléique (~ 5%) et de la Cloisite® 15A. Par contre, si l'on compare les propriétés des monofilaments C0G0 et C1G0, on s'aperçoit que l'amélioration du module avec l'ajout d'une faible quantité de C15A (~1%) est en partie masquée, surtout à faible étirage, par l'amélioration constatée par le simple ajout d'une faible fraction de PPgMA (comparaison entre PP_{vierge} et C0G0). En revanche, lorsque le taux d'étirage est plus important (4 et 4,5), le module des monofilaments issus des multifilaments C1G0 est de 24% supérieur à celui des monofilaments de PP_{vierge}.

Echantillon	Taux d'étirage maximal applicable	Diamètre (μm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP _{vierge}	4,5	45,5 ± 4,4	3,17 ± 0,33	305 ± 35	99 ± 15
C0G0	4,5	43,3 ± 4,5	3,61 ± 0,47	293 ± 28	101 ± 24
C1G0	4,5	42,6 ± 4,5	3,93 ± 0,31	306 ± 26	71 ± 25
C3G0	2,5	53,4 ± 12,0	1,64 ± 0,23	145 ± 19	190 ± 40
C5G0	2	62,1 ± 19,9	1,45 ± 0,29	103 ± 22	244 ± 83

Tableau C.8 : Propriétés mécaniques des monofilaments étirés au maximum pour chaque mélange.

En outre, la méthodologie adoptée a également pour effet d'amoinrir la perception de l'amélioration du module des filaments C1G0 par rapport aux filaments C0G0. En effet, nous avons déterminé un diamètre moyen pour calculer la contrainte à partir des courbes force/allongement. Or, nous avons légèrement surestimé le diamètre moyen pour les filaments contenant 1% d'argile, ce qui a conduit à une sous-estimation des contraintes et donc du module.

Pour expliciter cela, nous présentons les **Figure C.17** et **Figure C.18** sur lesquelles on peut voir la répartition des diamètres des monofilaments, en différentes classes, pour deux exemples de formulation : C0G0 et C1G0, à un étirage 2. La formulation C0G0 suit une distribution normale. On peut imaginer tracer une courbe de Gauss dont le maximum serait situé à plus ou moins 60 μm . Or, le diamètre moyen a été calculé à 60,1 μm et 54% des filaments se situent sous cette valeur. Cela limite donc l'erreur possible lors de la détermination du module. Pour les filaments C1G0, la répartition des diamètres est plus étalée et ne suit pas une loi normale gaussienne. Le diamètre moyen a été déterminé à 62,2 μm . Or, 61% des filaments ont un diamètre inférieur. Il est donc probable que nous ayons surestimé le diamètre moyen.

L'apparition de cette proportion minoritaire en nombre des filaments les plus gros mais influant grandement sur la détermination du diamètre moyen est sans aucun doute due à une augmentation de la viscosité. D'ailleurs, cette tendance s'amplifie lors de l'augmentation du taux de charge. Mathématiquement, cela a pour conséquence une sous-estimation plus importante des modules des filaments des mélanges C3G0 et C5G0. Physiquement, cela signifie qu'une partie des filaments n'a pas subi le même étirage. Or, quand on sait que l'amélioration du module provient de l'orientation des macromolécules provoquée par l'opération d'étirage, cela a une certaine importance. Cependant, même en appliquant une éventuelle correction au niveau du diamètre moyen de ces formulations, le module des filaments, pour l'étirage maximal (C3G0 TE = 2,5 et C5G0 TE = 2), resterait bien inférieur à celui obtenu pour le PP_{vierge} où TE = 4,5 en raison de la différence très importante entre l'étirage maximal applicable pour chaque système étudié.

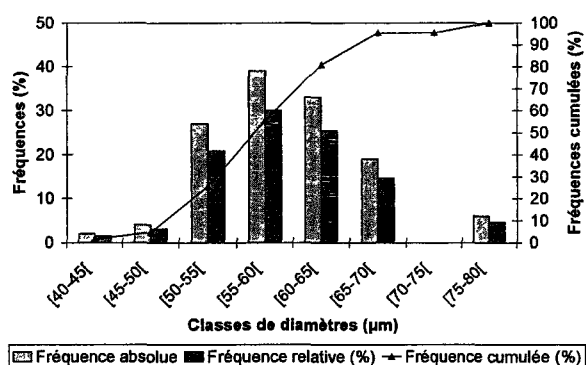


Figure C.17 : Distribution des diamètres des monofilaments extraits des multifilaments C0G0 pour un taux d'étirage de 2.

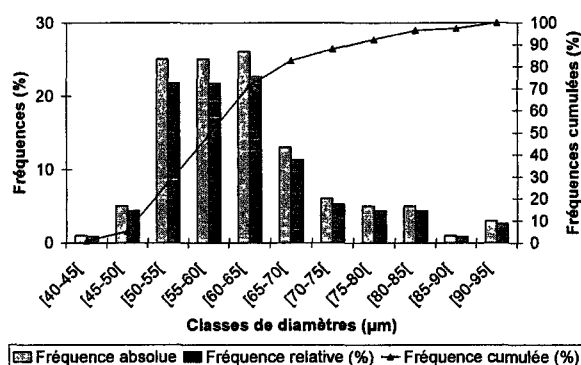


Figure C.18 : Distribution des diamètres des monofilaments extraits des multifilaments C1G0 pour un taux d'étirage de 2.

II.1.2 - Contrainte à la rupture

Des tendances sensiblement différentes sont observées pour la contrainte à la rupture (cf. **Figure C.19**). Mise à part la traditionnelle augmentation de la contrainte en fonction de l'étirage, nous pouvons remarquer au mieux une légère diminution ou une stabilisation de la contrainte avec l'ajout de 1% de C15A suivant l'étirage considéré. Il est d'ailleurs à noter que la réduction de ce différentiel de contrainte entre les filaments C1G0 et C0G0 est favorisée par l'augmentation de l'étirage. Elle peut être expliquée par une orientation préférentielle des feuilles d'argile lors de l'étirage. En effet, à faible étirage, nous supposons que les feuillettes ne sont pas orientés dans le sens de l'étirage, ce qui peut provoquer des points de faiblesse au sein des filaments. A plus fort taux d'étirage, les feuillettes s'orientent limitant ainsi la formation de ces points où les contraintes se localisent. Cette orientation a déjà été prouvée par plusieurs auteurs (cf. Chapitre A. § III.5). Pour un apport supplémentaire de charge, la contrainte chute brutalement. C'est d'autant plus remarquable en comparant les contraintes obtenues pour les différents filaments réalisés avec un étirage maximal. Ainsi, la contrainte à la rupture des filaments C3G0 diminue de l'ordre de 50% alors que dans le même temps celle des filaments C5G0 chute d'environ 65% en comparaison de celle des filaments de PP_{vierge} ou C0G0. D'ailleurs, aucune différence notable en terme de contrainte à la rupture n'est observée et cela quel que soit l'étirage appliqué aux multifilaments de PP_{vierge}, C0G0 et C1G0.

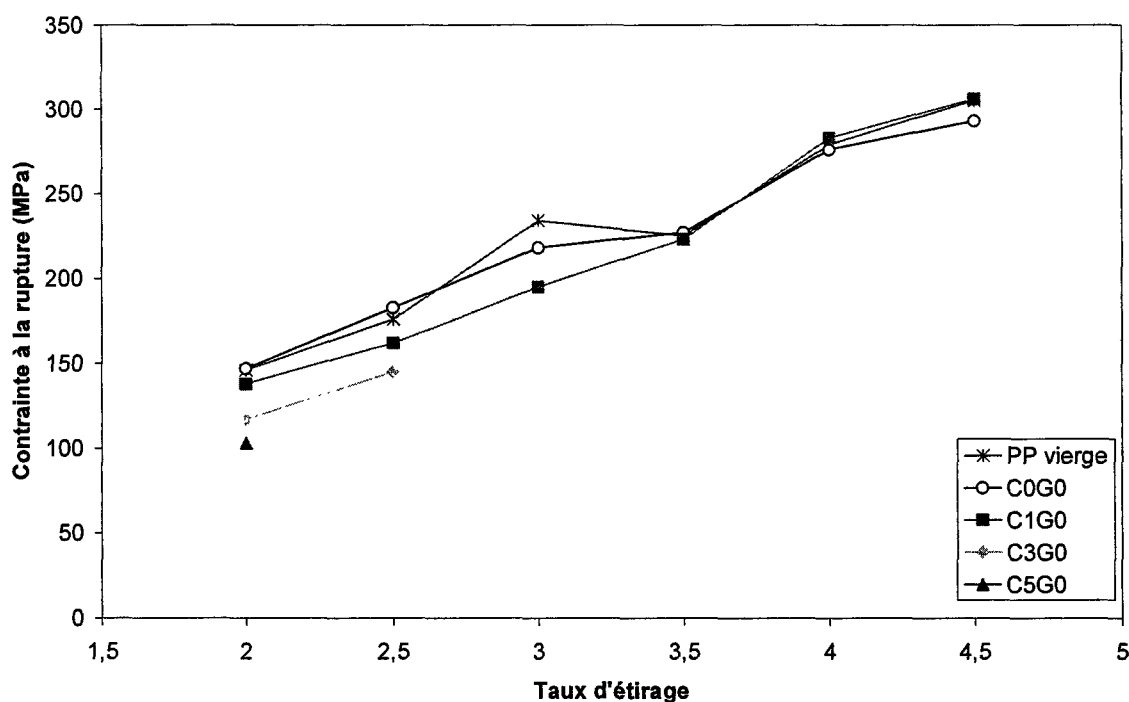


Figure C.19 : Contrainte à la rupture des monofilaments extraits des multifilaments de polypropylène nanocomposite, en fonction du taux d'étirage.

II.1.3 - Allongement à la rupture

La Figure C.20 compile les résultats obtenus pour l'allongement à la rupture des différents filaments testés. Passons rapidement sur la diminution généralisée de l'allongement en fonction de l'étirage pour constater dans un premier temps que la présence de polypropylène anhydride maléique améliore la ductilité du polypropylène. Dans un deuxième temps, nous remarquons que l'argile en faible proportion tend à diminuer légèrement l'allongement à la rupture. Pour finir, cette diminution se fait de façon plus drastique pour des teneurs en C15A plus importantes.

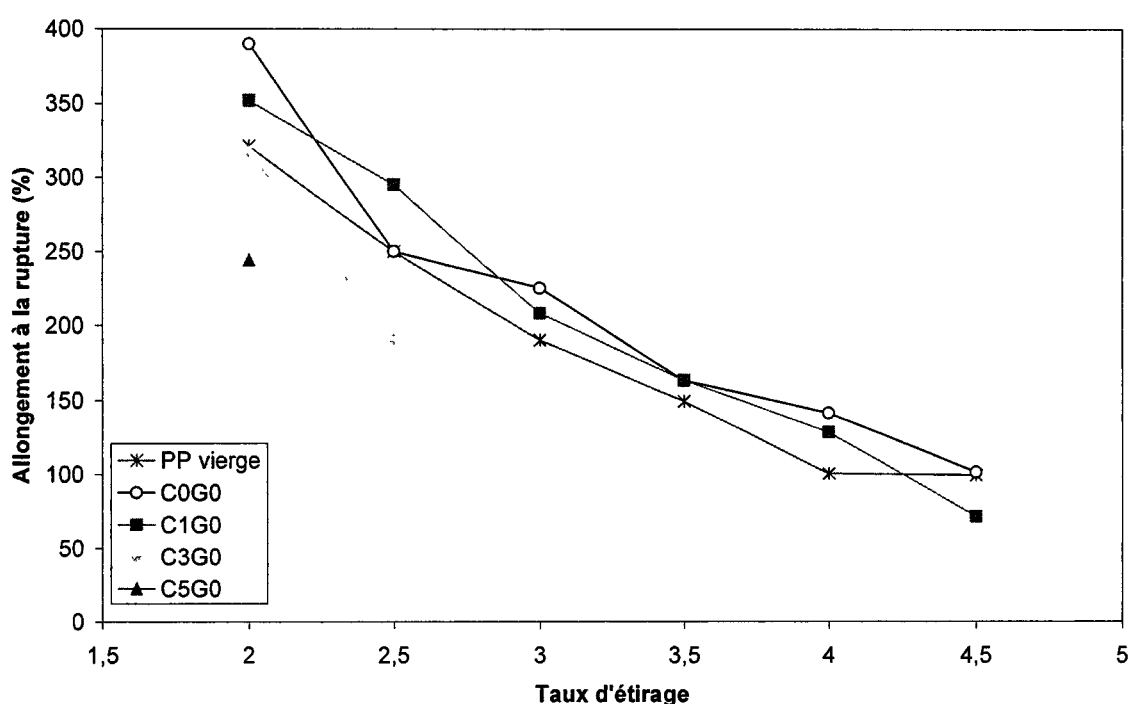


Figure C.20 : Allongement à la rupture des monofilaments extraits des multifilaments de polypropylène nanocomposite, en fonction du taux d'étirage.

II.1.4 - Conclusion

Pour conclure sur les propriétés mécaniques des monofilaments extraits des multifilaments de polypropylène nanocomposites, nous pouvons raisonnablement dire qu'un faible pourcentage de C15A (~1%) ne détériore pas, voire, améliore les propriétés mécaniques du polypropylène. Par contre, une teneur plus importante en argile (~3-5%) entraîne une forte diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture des filaments, celle-ci étant principalement due à une forte diminution de l'allongement des filaments nanocomposites.

II.2 - Taux de cristallinité des filaments

L'étude des propriétés thermiques en DSC des filaments permet la détermination de leur taux de cristallinité. Ce dernier est déterminé à partir de l'air du pic de fusion en appliquant l'Équation B.1 avec la correction établie à l'Équation C.2.

Le taux de cristallinité des filaments PP_{vierge} et C0G0 augmente avec le taux d'étirage car l'étape d'étirage favorise la cristallisation par l'orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires selon l'axe de l'étirage. On retrouve par ailleurs la même tendance qu'au niveau du module d'Young (cf. Figure C.16), ce qui peut expliquer l'augmentation du module en présence de PPGMA. En revanche, les filaments C1G0 ayant un taux d'étirage supérieur à 3 ont des taux de cristallinité inférieurs à ceux des filaments C0G0. Il semble donc que le taux de cristallinité ne soit pas le seul facteur à même d'expliquer la variation des propriétés mécaniques. À faible étirage (TE = 2), le taux de cristallinité des filaments nanocomposites augmente avec la teneur en C15A. L'argile peut se comporter comme un agent nucléant bien que cela n'ait pas été montré sur jonc (cf. C-I.2.2). Cependant, les conditions de cristallisation ne sont pas identiques. Par contre, lorsque l'étirage augmente jusqu'à atteindre un taux d'étirage de 4, le taux de cristallinité des filaments contenant 1% de C15A a tendance à stagner. L'argile gêne la mobilité des chaînes macromoléculaires et par conséquent leur orientation.

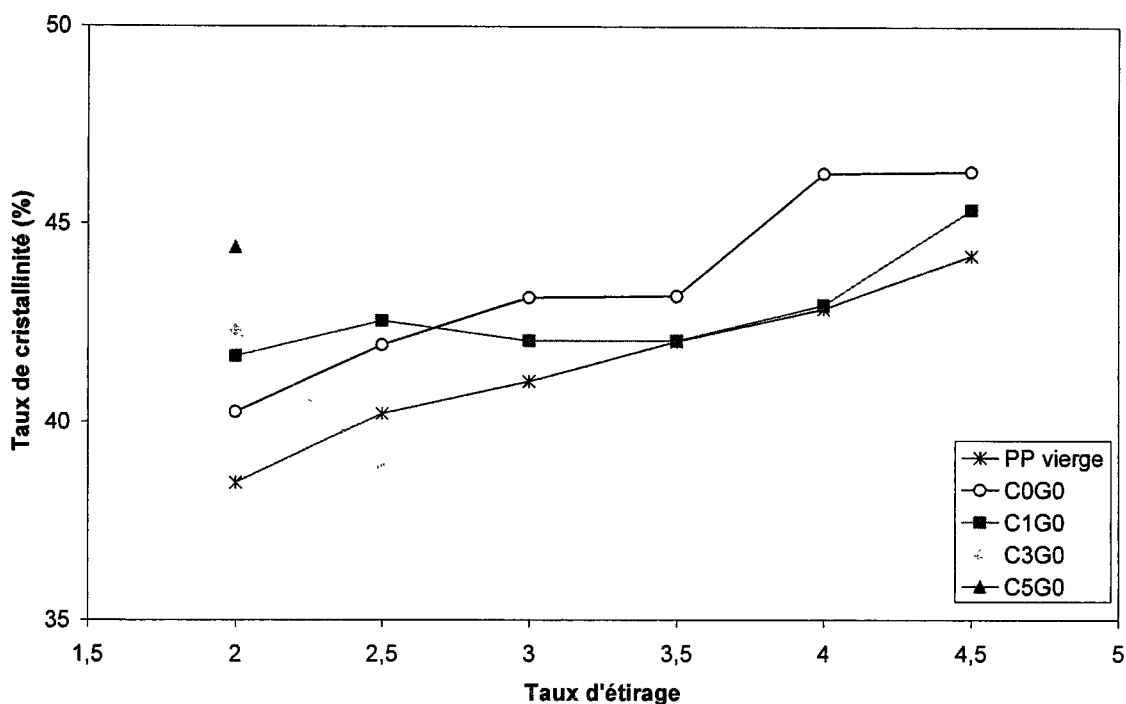


Figure C.21 : Taux de cristallinité des multifilaments de polypropylène nanocomposite, en fonction du taux d'étirage.

II.3 - Tenue au feu

Les fils multifilaments produits avec un étirage de 2 ont été utilisés afin de réaliser des tricots d'épaisseur 2 mm. Ce choix résulte principalement du fait que toutes les formulations n'ont pas pu être filées à des taux d'étirage supérieur.

Des échantillons, de dimension 100 x 100 mm (l x L), ont ensuite été prélevés et analysés à l'aide du calorimètre à cône présenté au § II.4 du Chapitre B. Pour rappel, les échantillons sont placés horizontalement et sont soumis à un flux de chaleur de 35 kW/m². Pour chaque formulation étudiée, trois échantillons ont été testés. Les valeurs données pour le temps d'ignition et pour le maximum du pic de RHR correspondent à la moyenne des trois essais. Une bonne répétabilité est obtenue. En effet, l'écart moyen à la moyenne (écart type) est inférieur à 10% de la valeur de la moyenne pour le RHR et 12% pour le temps d'ignition.

La Figure C.22 présente un exemple représentatif de l'évolution du RHR en fonction du temps pour les différents tricots. Les courbes pour le tricot de PP_{vierge} et C0G0 sont similaires. Le temps d'ignition et le maximum du pic de RHR sont très proches. Par conséquent, la présence de polypropylène greffé anhydride maléique n'altère pas le comportement au feu du

polypropylène. Par contre la présence de C15A modifie l'allure des courbes. Un comportement atypique apparaît. En effet, un rétrécissement du pic de RHR est observé et le débit calorifique maximal atteint des valeurs plus élevées. Une augmentation de 42% du maximum du pic de RHR est constatée avec l'ajout de 1% de C15A. Cette augmentation diminue avec un ajout plus important de C15A pour s'établir à 38 et 20% pour 3 et 5% de C15A. Le temps d'ignition des tricots sans argile est de 48 secondes. Lorsque le PP est chargé avec la C15A, une très légère augmentation du temps d'ignition est observée. Pour les tricots CIG0, C3G0 et C5G0, les valeurs de temps d'ignition sont respectivement de 56, 58 et 50 secondes.

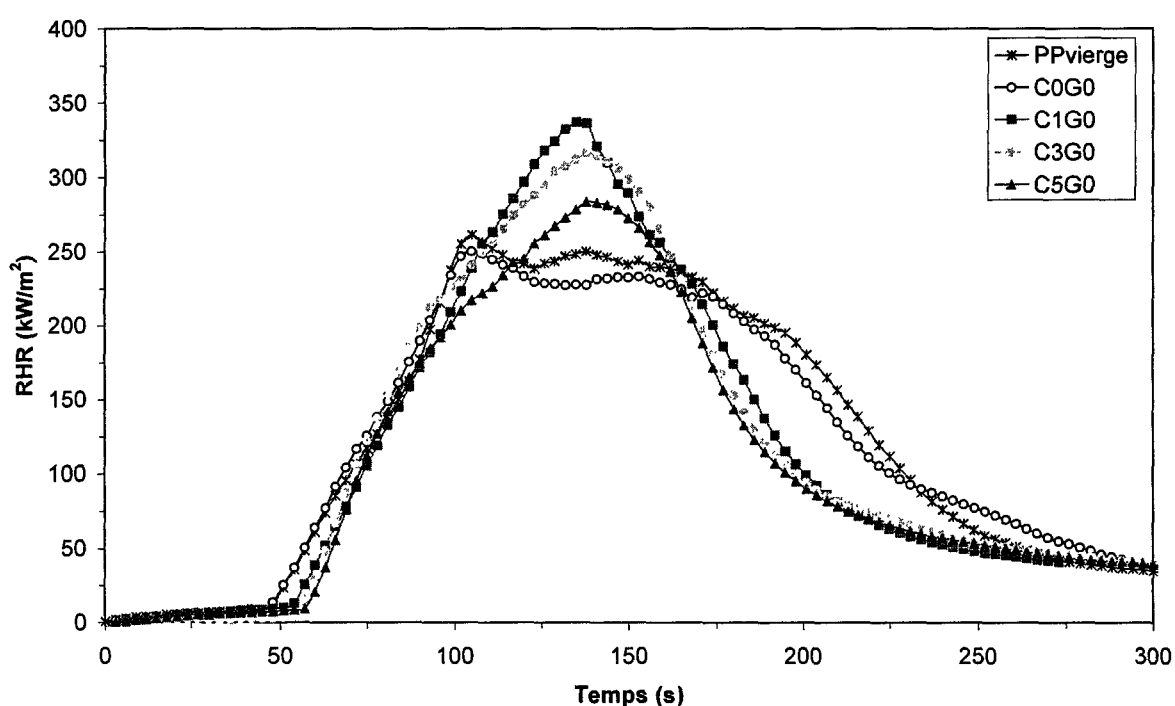


Figure C.22 : Courbes RHR des tricots réalisés à l'aide de fils multifilaments de polypropylène et de polypropylène nanocomposite (35 kW/m²).

La Figure C.23 montre l'évolution de la chaleur totale dégagée des différents tricots en fonction du temps. Bien que les tricots contenant de l'argile présentent une augmentation du pic de RHR, aucune augmentation de la chaleur totale n'est à déplorer. L'effet inverse semble même prédominer. Une diminution de 18% du THE est observable avec l'ajout de 5% d'argile. Cet aspect positif est contrebalancé par deux facteurs. D'une part, la combustion se réalise plus rapidement en présence d'argile. La combustion s'arrête en effet progressivement au bout de 210 secondes en l'absence d'argile alors qu'il ne faut que 185 secondes pour parvenir au même état avec l'ajout de 5% de C15A. D'autre part, cette mesure de THE ne

tient pas compte de l'augmentation de la matière inorganique non combustible. En réalité, la réduction de THE est de l'ordre de 13% avec l'ajout de 5% de C15A (et non de 18%).

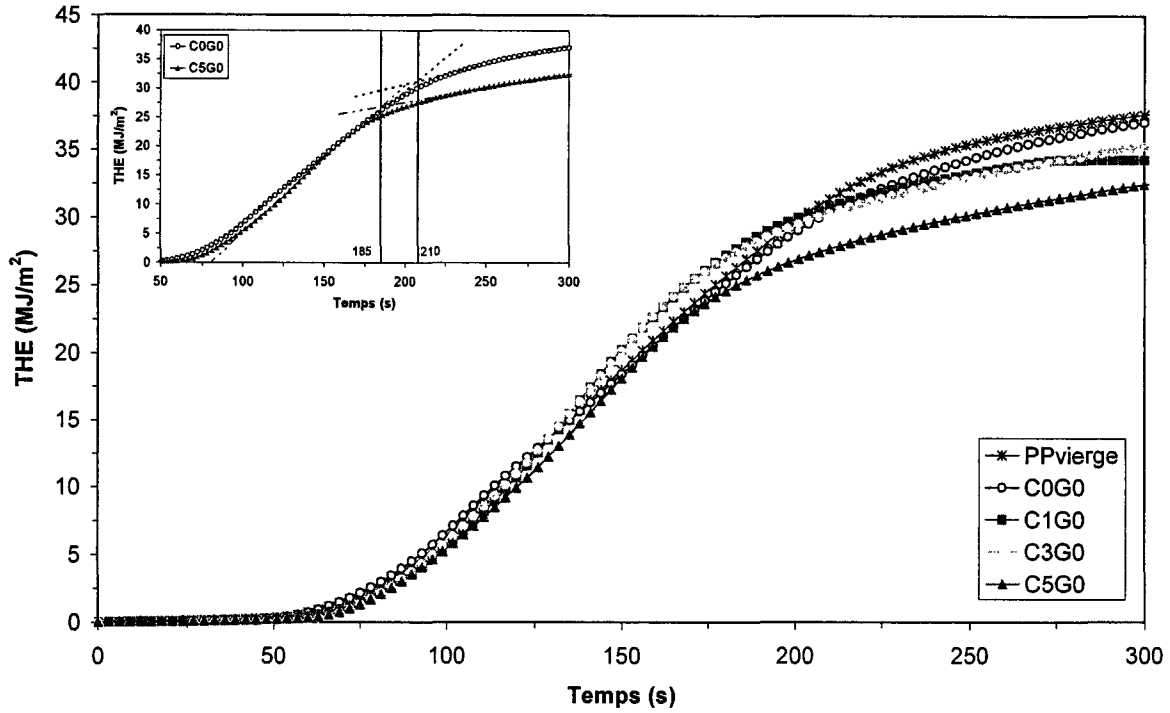


Figure C.23 : Evolution de la chaleur totale dégagée (THE) des tricots réalisés à l'aide de fils multifilaments de polypropylène et de polypropylène nanocomposite (35 kW/m^2).

Les tests au calorimètre à cône nous ont permis de voir que la présence d'argile modifie le comportement au feu des tricots à base de polypropylène. Cependant, l'amélioration escomptée de la tenue au feu n'est pas au rendez-vous. Un comportement inhabituel est d'ailleurs mis en évidence. Nous émettons l'hypothèse que celui-ci peut provenir de la structure particulière des échantillons testés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des plaques de même dimension que les tricots ($100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$). La Figure C.24 illustre l'évolution du RHR en fonction du temps pour des plaques sans argile et avec 5% en masse de C15A. Malgré une légère translation des valeurs de RHR vers des valeurs plus élevées, l'allure générale des courbes est préservée si on les compare à celles obtenues pour les tricots. Le rétrécissement et l'augmentation du pic de RHR persistent en effet en présence d'argile. Seule légère différence constatée : cette fois le temps d'ignition diminue légèrement en présence d'argile.

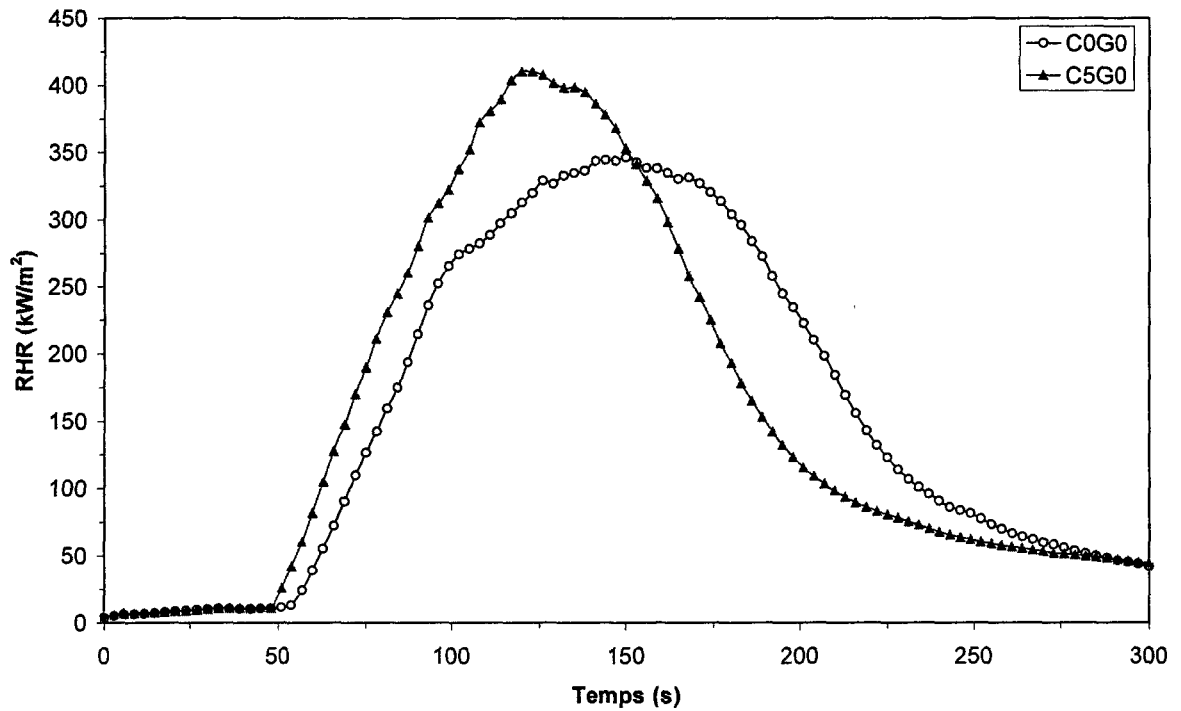


Figure C.24 : Courbes RHR de plaques de polypropylène et de polypropylène nanocomposite (35 kW/m^2).

La non-amélioration de la tenue au feu des tricots contenant de la C15A ne nous surprend pas outre mesure si l'on considère le comportement en pyrolyse des nanocomposites et l'absence de formation d'un char stable lors des essais au calorimètre à cône. Seule une augmentation du taux de cendre a été remarquée avec l'ajout de C15A. Cependant, aucune hypothèse ne permet d'expliquer avec certitude l'augmentation du débit calorifique maximal.

III - Conclusion

Des conditions standards, au niveau des matériaux et de la mise en œuvre, ont été adoptées pour réaliser des nanocomposites polypropylène/argile. La morphologie d'un mélange contenant un agent compatibilisant et 5% de Cloisite®15A en masse a été évaluée par des analyses de MET. Une dispersion homogène de la charge au sein de la matrice a été constatée à l'échelle mésoscopique. A l'échelle inférieure, les mélanges produits peuvent être caractérisés de microcomposites. L'influence du taux de charge sur la cristallisation et la stabilité thermique a également été étudiée. Pour les taux de charges introduits et les conditions d'analyse adoptées, aucune influence particulière n'a été entrevue au niveau de la cristallisation. Par contre, les analyses thermogravimétriques ont confirmé, en conditions thermo-oxydantes, l'amélioration de la stabilité thermique du polypropylène par l'ajout d'argile. Un décalage de 90°C vers les plus hautes températures du maximum de la dérivée a notamment été noté en présence de 5% de C15A.

Les mélanges polypropylène/argile ont ensuite été filés à l'aide d'un pilote de filage, présent au laboratoire. Dans un premier temps, l'impact néfaste de l'argile sur le process de filage a été mis en évidence. En effet, cette dernière induit une diminution de l'allongement des filaments ce qui limite l'étirage maximal applicable. Au-delà de 3% d'argile, le process de filage devient plus aléatoire et un taux d'étirage minimal de 2 ne peut plus être garanti. Cependant, au niveau du laboratoire, suffisamment de fil a pu être produit pour être caractérisé et permettre la réalisation de structures textiles.

La tenue au feu de tricots a alors été étudiée à l'aide d'un calorimètre à cône. L'ajout de nanocharges provoque une légère amélioration du temps d'ignition du matériau. En revanche l'amélioration habituelle de la tenue au feu n'est pas constatée. Un comportement atypique rencontré préalablement par *Horrocks et al.* [99], caractérisé par l'augmentation du pic de RHR, se produit même. Nous avons vérifié qu'il ne peut pas être attribué à la structure particulière des tricots en réalisant des tests sur des plaques moulées par compression. La seule explication actuellement évoquée [99] est la faible épaisseur de l'échantillon testé. Vue la faible épaisseur des tricots et des plaques testés, il est possible que la barrière formée à la surface des échantillons et constituée de feuillettes d'argile ne soit pas suffisante pour isoler le reste du matériau.

Les propriétés mécaniques des monofilaments extraits de fils multifilaments ont été évaluées en traction uniaxiale. Une légère amélioration des propriétés mécaniques est observable avec l'ajout de 1% de C15A en masse. A contrario, les propriétés mécaniques diminuent pour des taux de charge supérieurs. Cela résulte en grande partie de la diminution du taux d'étirage maximal applicable dans la mesure où les propriétés mécaniques des filaments découlent de l'orientation des macromolécules. Ce comportement a déjà été évoqué dans la partie consacrée à l'état de l'art des filaments de polypropylène nanocomposite (cf. Chapitre A, § III.5.3). Il aurait été intéressant, d'un point de vue scientifique, de produire des filaments nanocomposites avec des taux de charges inférieurs pour voir si cette tendance se vérifiait.

Cependant, nous avons choisi une approche différente. Nous avons souhaité améliorer la dispersion d'une argile pour tendre vers une morphologie exfoliée. Différentes solutions sont envisageables pour y parvenir : jouer sur le choix du compatibilisant ou sur les conditions de mise en œuvre. Une solution plus originale a été adoptée : la dispersion d'une argile dans un polymère polaire avant de réintroduire le tout dans la matrice polypropylène.

Le chapitre suivant présentera les résultats obtenus pour les mélanges réalisés à l'aide de ce protocole de mise en œuvre.

D - Etude du mélange polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile 132

I - Elaboration des mélanges	133
I.1 - Matériaux	133
I.2 - Mise en œuvre	135
II - Influence de l'argile sur la morphologie cristalline et la cristallinité du polyamide-6.....	137
II.1 - Influence du taux d'argile en fonction de la masse molaire du PA-6 employé.....	137
II.2 - Influence de la température de recuit sur la cristallisation et la structure cristalline du PA-6	143
II.3 - Conclusion	148
III - Propriétés des nanocomposites PP/PA-6 compatibilisés.....	149
III.1 - Nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés (PA-6 ~ 20%).....	149
III.2 - Influence du pourcentage massique de PA-6 dans les nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés	159
IV - Conclusion.....	164

**Etude du mélange
polypropylène/polyamide-6
renforcé par une argile.**

D - Etude du mélange polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile

Dans le chapitre précédent, nous avons montré la faisabilité de fils multifilaments de polypropylène renforcé par une faible proportion d'argile lamellaire. Cependant, l'amélioration spectaculaire des propriétés mécaniques, censée être apportée par l'ajout d'argile, n'a pas été constatée en raison, sans doute, de l'impossibilité de délaminer les feuillets d'argile. Cette incapacité d'obtenir une morphologie exfoliée limite l'orientation des chaînes macromoléculaires et affecte par voie de conséquence les propriétés mécaniques. Ne pouvant jouer outre mesure sur les paramètres de mise en forme des nanocomposites du fait de l'impossibilité de changer le profil de vis et ayant adopté un compatibilisant dont les caractéristiques sont supposées garantir une bonne interface entre les nanocharges et la matrice, nous avons opté pour une approche radicalement différente. En effet, nous avons décidé de passer par un process en plusieurs étapes. La première d'entre elles consiste à disperser l'argile dans une matrice polaire, le polyamide-6, afin de faciliter l'intercalation, voire l'exfoliation. La seconde étape est de réaliser par une seconde extrusion le nanocomposite final en incorporant le mélange maître, préalablement réalisé, à la matrice polypropylène. L'objectif ultime de ce chapitre est d'étudier la faisabilité de fils multifilaments à partir de tels mélanges.

Dans une première partie, les conditions d'élaboration des mélanges seront exposées. Au préalable, nous présenterons bien sûr les différents constituants entrant dans la composition desdits mélanges. La seconde partie sera consacrée à l'influence de l'argile sur la structure cristalline du polyamide-6. Enfin, la troisième partie se focalisera en grande partie sur les propriétés mécaniques des mélanges mis en œuvre et sur la filabilité de fils multifilaments.

I - Elaboration des mélanges

I.1 - Matériaux

I.1.1 - Le polypropylène

Le polypropylène (PP) utilisé dans cette étude est référencé comme suit : DOW H777-25 R. Pour plus d'informations, le lecteur pourra se référer au Chapitre C, § I.1.1.1.

I.1.2 - Le polyamide-6

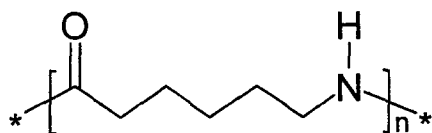


Figure D.1 : le polyamide-6

Trois polyamide-6 commerciaux (PA-6), fournis par la société Rhodia, ont été utilisés durant ces travaux. Les différentes informations à notre disposition et les nouvelles désignations adoptées sont données dans le **Tableau D.1**.

Polymère	Désignation utilisée dans l'étude	Spécification	Référence fournisseur	Fournisseur
PA-6	LMW	$M_n = 13000 \text{ g/mol, }^a$	Technyl ASN 27/32-35 LC NATURAL	Rhodia
PA-6	MMW	$M_n = 17000 \text{ g/mol, }^a$	Technyl S27 BL NATURAL	Rhodia
PA-6	HMW	$M_n = 23000 \text{ g/mol, }^a$	Technyl S33 BL NATURAL	Rhodia

Tableau D.1 : Caractéristiques des polyamide-6 (^a M_n donnée par le fournisseur)

Comme il est indiqué dans le **Tableau D.1**, ces trois polyamides se différencient uniquement par leurs masses molaires respectives.

I.1.3 - Le polypropylène greffé anhydride maléique

Dans cette étude, l'Epolene G-3003 (cf. Chapitre B, § I.1.1.13) est de nouveau utilisé. Toutefois, ce polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA) n'est plus employé pour faciliter l'exfoliation des feuillets d'argile mais pour compatibiliser le mélange PP/PA-6. En effet les deux polymères étant immiscibles, une compatibilisation s'avère indispensable. Elle est rendue possible car les chaînes de polypropylène greffées avec l'anhydride maléique peuvent réagir avec les extrémités amines du PA6 de façon à former un copolymère dibloc directement à l'interface (cf. **Figure D.2**).

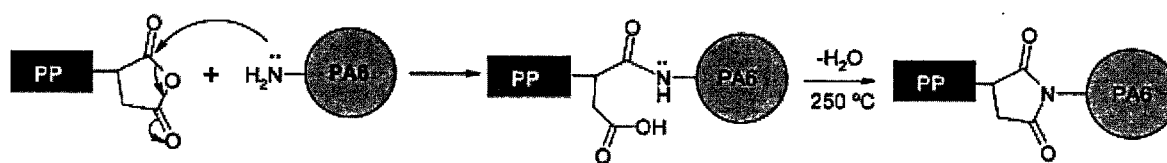


Figure D.2 : Réaction entre un groupe carboxyle de l'anhydride maléique et un groupe amine du polyamide-6 [130].

I.1.4 - Argile Lamellaire

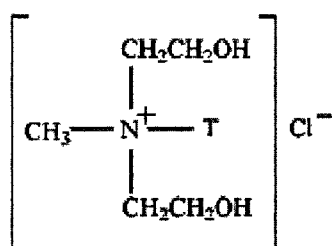


Figure D.3 : Structure chimique de l'organomodifiant de la Cloisite®30B.

L'argile utilisée dans cette partie est commercialisée par la société Southern Clay Product, sous l'appellation Cloisite®30B [122]. Il s'agit d'une montmorillonite naturelle organomodifiée par un sel d'ammonium quaternaire (cf. Figure D.3).

La Cloisite®30B, notée C30B dans la suite de ce chapitre, a été choisie car un certain nombre de publications, relatant pourtant des protocoles de mise en œuvre différents [63,131], se sont toutefois accordées sur l'obtention d'une structure exfoliée lors de la réalisation de mélanges polyamide-6 avec une argile ayant pour organomodifiant celui présenté en Figure D.3.

Cette charge se présente sous la forme d'une poudre dont la granulométrie moyenne est de 6 µm. Un ensemble de propriétés données par le fournisseur est listé dans le Tableau D.2. La quantité d'organomodifiant a été vérifiée par des analyses thermogravimétriques sous air à 10°C/min. Elles ont confirmé, à l'erreur de mesure près, un taux de 43% en masse comme indiqué par le fournisseur. Dans la suite de ce chapitre, les pourcentages de C30B représentent la somme de la partie inorganique et de l'organomodifiant.

Couleur	Blanc
Taille des particules	10% < 2 µm ; 50% < 6 µm ; 90% < 13 µm
Masse volumique	1,98 g.cm ⁻³
Espace inter-feuillets	18,5 Å
Humidité (% max)	2%
Organomodifiant	méthyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl
Concentration en organomodifiant	90 meq/100g
Pourcentage massique en organomodifiant	43%

Tableau D.2 : *Caractéristiques de la Cloisite®30B*

I.2 - Mise en œuvre

Les mélanges PP/PA-6 nanocomposites compatibilisés ont été préparés par un procédé en deux étapes (cf. **Figure D.4**) en utilisant l'extrudeuse bi-vis co-rotative décrite au **Chapitre B**.

Tout comme pour la réalisation des nanocomposites PP/argile évoquée au **Chapitre C**, les composants des différentes formulations sont préalablement mélangés en petites quantités de manière à limiter les phénomènes de ségrégation, particulièrement lors de la première étape où il y a présence de granulés et de poudre. Il existe néanmoins une différence entre le protocole utilisé ici et celui employé au **Chapitre C**. En effet, le polyamide-6 étant susceptible de s'hydrolyser dans les conditions de températures employées lors de la mise en œuvre à l'état fondu, tous les constituants ont été étuvés à 80°C pendant 16 heures avant utilisation.

La première étape consiste donc à produire un nanocomposite lamellaire à base de polyamide-6 grâce à la technique d'intercalation en voie fondue. Les mélanges PA-6/C30B réalisés en voie sèche sont introduits par petites quantités dans la zone principale d'alimentation de l'extrudeuse afin d'assurer une bonne homogénéité. La matière est ensuite convoyée au travers de l'extrudeuse jusqu'à la filière où nous récupérons un jonc que nous granulons après qu'il ait été refroidi sous air. Le profil de températures et la vitesse de rotation des vis sont indiqués sur la **Figure D.4**.

Lors de la seconde étape, un jonc issu du mélange de granulés, de polypropylène, de l'agent compatibilisant et du nanocomposite PA-6/C30B préalablement mis en œuvre, est produit. La vitesse de rotation des vis est identique à celle adoptée pour la première étape. Le profil de température varie quelque peu pour permettre la fusion des différents polymères, sans pour

autant altérer le polypropylène dont la dégradation est initiée à une température d'environ 250°C sous air selon les analyses thermogravimétriques réalisées au § I.1.1.1 du Chapitre C.

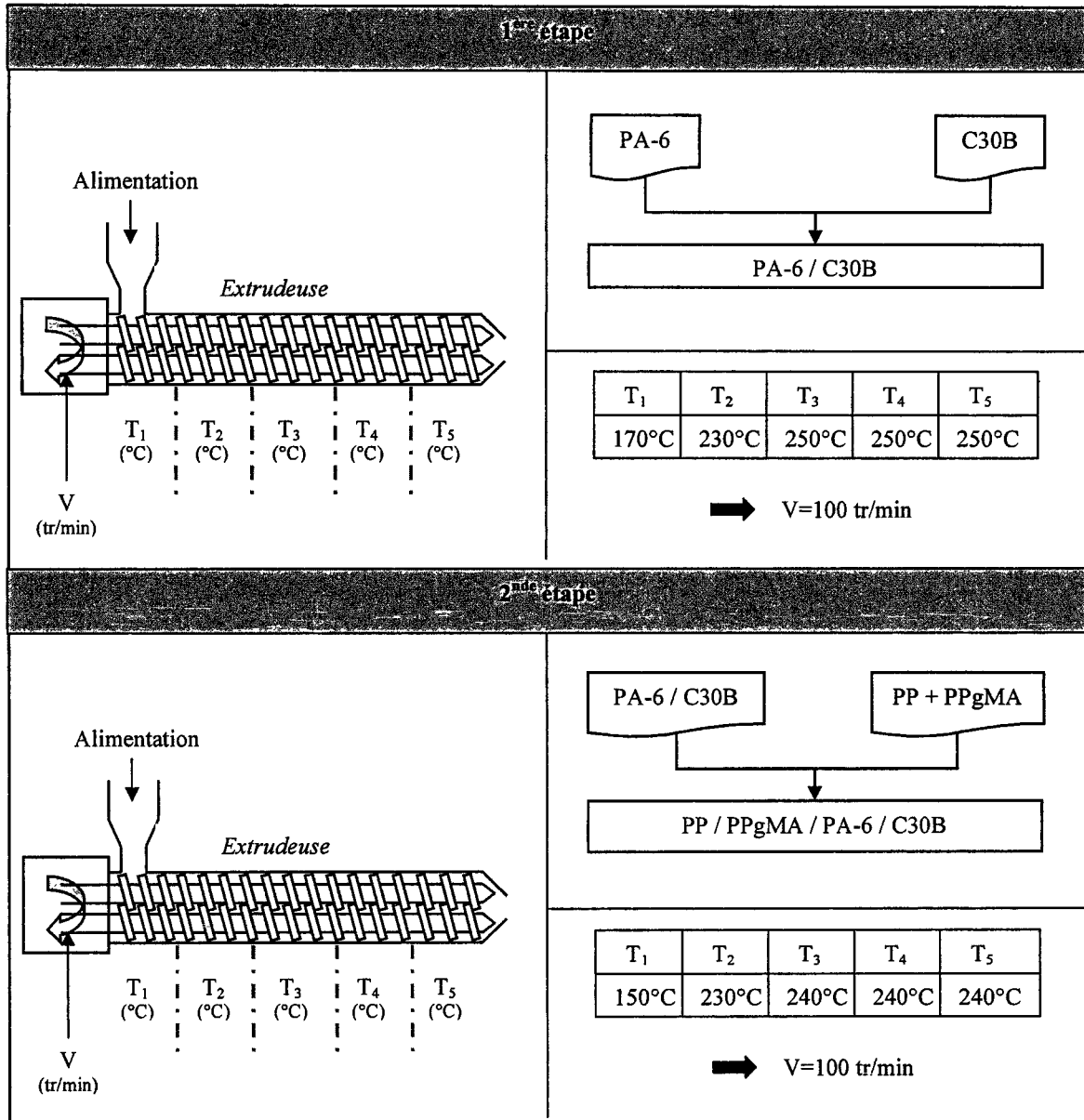


Figure D.4 : Mise en œuvre des mélanges PP/PA-6 nanocomposites compatibles

II - Influence de l'argile sur la morphologie cristalline et la cristallinité du polyamide-6

Dans le chapitre consacré à l'état de l'art, nous avons évoqué la capacité des nanoparticules lamellaires à modifier de façon majeure la structure cristalline de certains polymères dont le polyamide-6. De nombreuses études se sont attardées sur la cristallisation isotherme ou anisotherme du polyamide-6 en présence de silicates lamellaires. Toutefois, des résultats contradictoires sont apparus, notamment en ce qui concerne le fait que les feuillets d'argile agissent comme des agents de nucléation hétérogène capables d'augmenter la température de cristallisation du PA-6 lors d'analyses DSC. Pour forger notre propre opinion et mieux appréhender nos matériaux, nous avons étudié l'influence de l'argile sur la structure cristalline du PA-6. Nous avons donc mis en œuvre des nanocomposites PA-6/C30B avec des taux d'argile habituellement rencontrés (de 1 à 5% en masse), dans les conditions adoptées à la première étape (cf. **Figure D.4**), et nous avons caractérisé leur comportement thermique par diverses analyses DSC.

II.1 - Influence du taux d'argile en fonction de la masse molaire du PA-6 employé

II.1.1 - Influence sur la structure cristalline

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la quantité de Cloisite[®]30B sur la structure cristalline du polyamide-6 en fonction de la masse molaire de ce dernier. Pour y parvenir, nous avons analysé par DSC le comportement des nanocomposites produits par extrusion en étudiant leurs comportements lors de la première montée en température à 10°C/min sous un flux d'azote.

La **Figure D.5** rassemble l'ensemble des courbes DSC obtenues lors de cette première montée en température pour les mélanges polyamide-6/argile en fonction du taux de charge (0, 1, 3 ou 5%) et de la masse molaire du PA-6 (LMW, MMW ou HMW). Les courbes ont été translatées pour plus de lisibilité. Les différents mélanges ont une structure cristalline complexe reflétée par la présence de plusieurs transitions.

Nous pouvons ainsi voir :

- un exotherme sur toutes les courbes, vers 195-200°C et cela quel que soit le taux d'argile présent dans le mélange. Cependant un décalage vers les plus hautes températures est observé avec la présence d'argile dans la matrice LMW. L'effet inverse se produit pour les nanocomposites réalisés avec le polyamide MMW et HMW. Pour finir, quel que soit la nature du décalage, ce dernier ne semble pas s'accroître avec un taux de charge supérieur.
- un unique pic endothermique, dont le maximum se situe à une température légèrement supérieure à 222°C, pour les polyamides non chargés MMW et HMW extrudés à 100 tours/min. Les conditions de cristallisation n'étant pas reproductibles à 100% (refroidissement non contrôlé sous air), la légère différence de température peut s'expliquer par une différence au niveau de la perfection des cristaux.
- que le polyamide LMW extrudé et non chargé présente un épaulement vers 210°C avant son maximum de fusion situé à 222°C.
- que tous les nanocomposites ont également cet épaulement avant le pic principal de fusion. A mesure que le taux de charge augmente, on peut même parler d'un pic de fusion dédoublé avec un premier maximum situé à environ 210°C et le second à environ 220°C.
- l'apparition d'un troisième pic endothermique entre 230 et 250°C, s'amplifiant avec la teneur en argile (cf. **Figure D.5** & **Figure D.6**), pour les nanocomposites à base de polyamide MMW et HMW.

D – Etude du mélange polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile

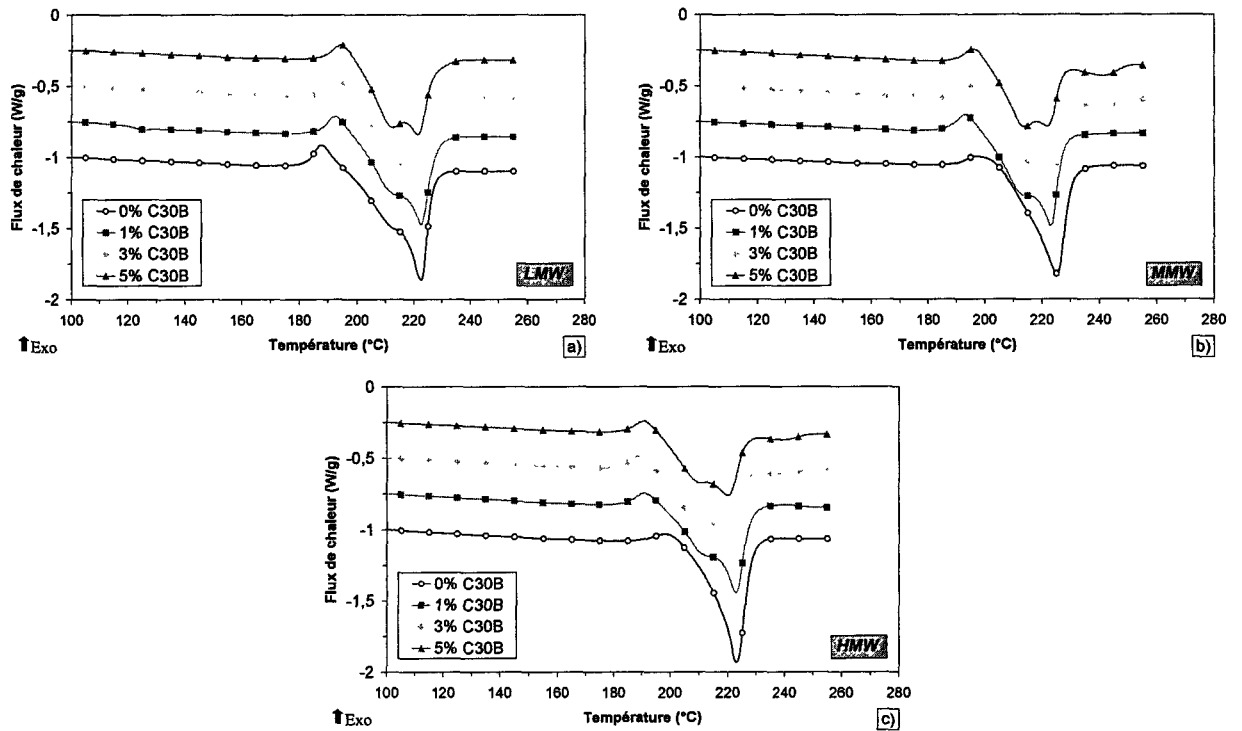


Figure D.5 : Courbes DSC des nanocomposites PA-6/C30B en fonction du taux de C30B lors d'une première montée en température (10°C/min, sous azote) ; a) PA-6 = LMW, b) PA-6 = MMW, c) PA-6 = HMW

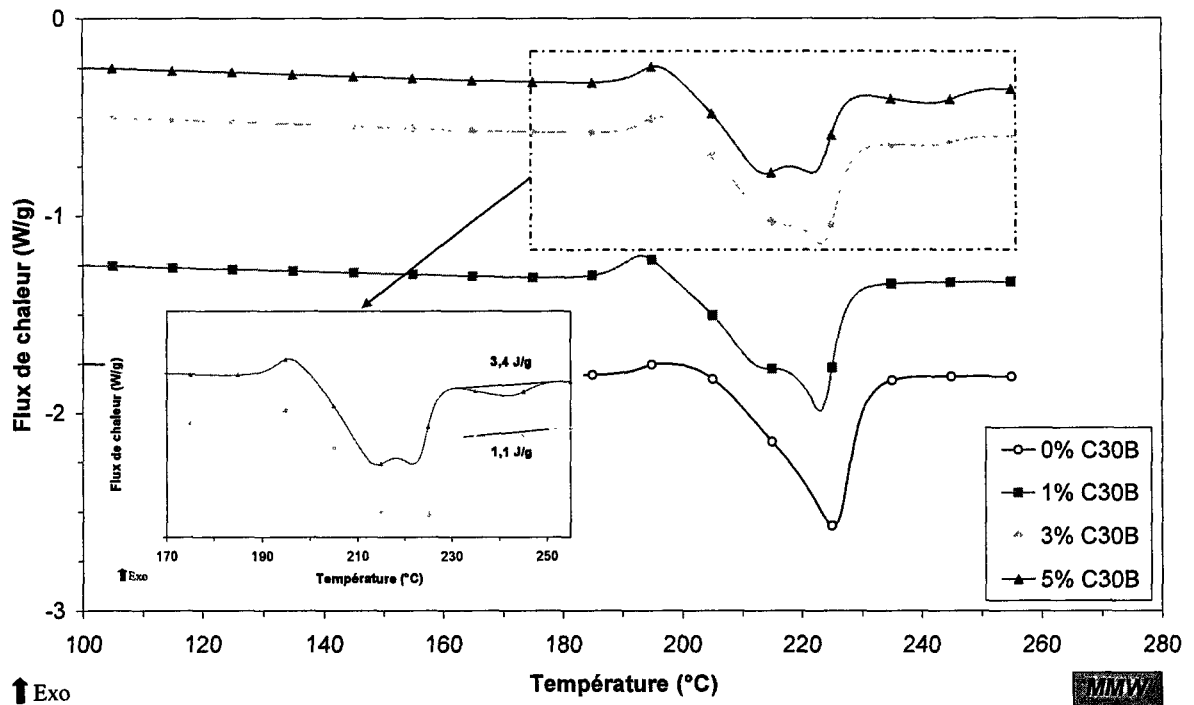


Figure D.6 : Courbes DSC des nanocomposites MMW/C30B en fonction du taux de C30B lors d'une première montée en température (10°C/min, sous azote) ; zoom pour pointer la création d'un troisième pic endothermique.

Après avoir constaté ces différentes transitions, nous allons maintenant discuter de leurs probables origines.

- La transition exothermique aperçue avant le pic de fusion a été mise en évidence à plusieurs reprises pour le polyamide-6, aussi bien en absence [132] qu'en présence d'argile [133,134].

Deux hypothèses ont alors souvent été avancées :

- une recristallisation attribuable à des domaines du polymère n'ayant pas eu le temps de cristalliser lors de la mise en forme du fait d'une vitesse de refroidissement trop importante, et qui cristallisent lors de la montée en température
- une relaxation des contraintes induites par le process.

Cette dernière hypothèse semble néanmoins avoir la faveur des auteurs référencés ci-dessus. Toutefois, la relation entre les feuillets de silicate et ce pic exothermique est encore plus obscure. *Xie et al.* [133] spéculent qu'une partie des chaînes macromoléculaires, fortement orientées, aurait été empêchée de cristalliser du fait de leur emprisonnement entre les feuillets d'argile. Elles auraient alors été maintenues dans un état métastable avant de cristalliser à une température légèrement supérieure à celle pour laquelle la transition exothermique du PA-6 sans argile a lieu. Les courbes obtenues pour les nanocomposites à base de LMW sembleraient confirmer cette tendance alors que celles pour les nanocomposites à base de MMW et HMW l'infirmieraient.

- La présence de multiples pics dans un endotherme de fusion est assez commun dans l'étude des polymères semi-cristallins.

Deux mécanismes sont généralement proposés pour les expliquer :

- la présence de cristaux d'épaisseurs ou de degrés de perfection différents
- la présence de phases cristallines différentes

Le polyamide-6 présente essentiellement deux phases cristallines distinctes [135] :

- la phase α représentée **Figure D.7** est thermodynamiquement la plus stable. Cette conformation s'établit lorsque des liaisons hydrogène se forment entre des chaînes antiparallèles de PA-6 complètement dépliées. Les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et les hydrogènes engagés dans les liaisons hydrogène se placent alors dans un même plan.
- la phase γ schématisée **Figure D.7** est thermodynamiquement moins favorable. Cette phase cristalline a lieu lorsque des liaisons hydrogène se forment entre des chaînes parallèles de polyamide. Dans ce cas, la formation des liaisons hydrogènes requiert la torsion, hors du plan de la chaîne carbonée, des liaisons amides selon un angle avoisinant 60° . Ces torsions aboutissent à un repliement des chaînes et donc à une diminution de leur taille selon cet axe.

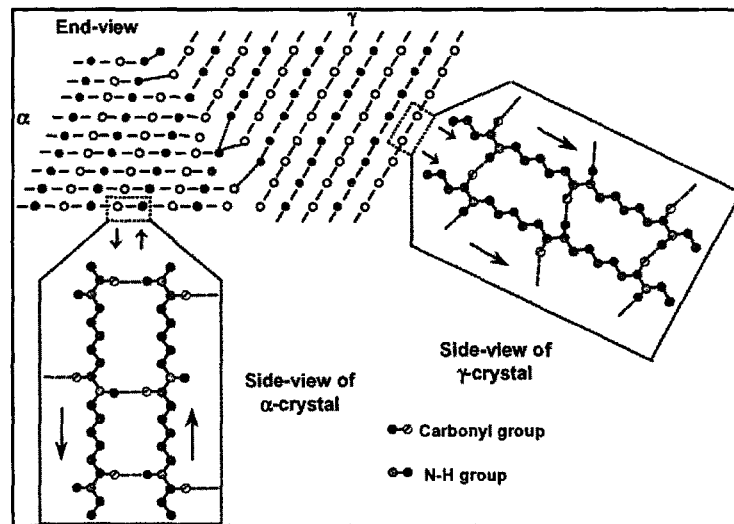


Figure D.7 : Représentation des phases cristallines α et γ du polyamide-6 [136]

Différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées pour différencier ces deux phases cristallines : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou encore la résonance magnétique nucléaire à l'état solide. Néanmoins, l'analyse calorimétrique différentielle reste sans doute la technique la plus abordable. Il est effectivement possible de distinguer les deux phases cristallines car il existe un décalage de leurs températures de fusion (cf. **Tableau D.3**).

	Phase α	Phase γ	Réf
T_f (°C)	227 (1 ^{ère} montée)	214	[137]
	223 (2 ^{nde} montée)		

Tableau D.3 : Températures caractéristiques des phases α et γ du polyamide-6.

L'apparition, en présence d'argile, d'un pic de fusion dédoublé présentant deux maxima locaux situés vers 210 et 220°C atteste la présence des phases cristallines α et γ . Cette stabilisation de la phase γ par les feuillets d'argile est d'ailleurs largement évoquée dans la littérature dédiée aux nanocomposites lamellaires à base de polyamide-6. En revanche, la formation d'un troisième pic entre 230 et 250°C a fait l'objet de moins d'observations [138,139,140]. La formation d'une nouvelle phase cristalline est envisagée dans ces études mais des analyses complémentaires de DRX démontrent que ce n'est pas le cas. Les auteurs spéculent alors que ce nouvel endotherme peut être relié à la fusion de fines lamelles de PA-6 formées dans l'environnement confiné des feuillets d'argile.

II.1.2 - Influence sur le taux de cristallinité

Les analyses DSC réalisées précédemment nous ont permis de mettre en évidence la morphologie cristalline complexe des nanocomposites lamellaires à base de PA-6, produits par extrusion et refroidis sous air. La présence de l'argile ainsi que les conditions rapides de cristallisation sont à l'origine des différentes transitions observées : pic exothermique suivi d'un double, voire triple, pic endothermique. La présence de ces nombreux pics complexifie la mesure de cristallinité des mélanges. Dans cette étude, nous avons choisi de mesurer le taux de cristallinité en soustrayant l'enthalpie associée au pic exothermique à l'enthalpie dévolue à la totalité « du » pic endothermique. Cette enthalpie résultante est bien sûr normalisée à la quantité de PA-6 présente dans chaque formulation et la cristallinité est déterminée en considérant que les enthalpies de fusion des cristaux de forme α et γ sont identiques et égales à 190 J/g [141].

Le **Tableau D.4** présente les valeurs du taux de cristallinité calculées pour les différents PA-6 en fonction de la quantité de Cloisite®30B ajoutée. Compte tenu de l'erreur de mesure estimée, nous pouvons admettre que le taux de cristallinité est le même (~ 30%) pour les trois PA-6 de masses molaires différentes. De plus, ce taux de cristallinité reste invariant avec l'augmentation de nanocharge dans la matrice.

X (%)	Extrudé	1% C30B	3% C30B	5% C30B
LMW	31,2	29,9	30,9	30,1
MMW	29,4	29,9	29,8	29,4
HMW	29,5	28,6	27,7	27,8

Tableau D.4 : Taux de cristallinité des différents nanocomposites PA-6/C30B.

Pour nous défaire de l'influence des conditions de process, nous avons également mesuré le taux de cristallinité des différents échantillons lors d'un second balayage en DSC (après maintien à 260°C pendant 3 minutes et refroidissement à 10°C/min). Les mêmes constatations ont été établies au niveau de l'influence de l'argile et de la masse molaire du PA-6.

II.2 - Influence de la température de recuit sur la cristallisation et la structure cristalline du PA-6

II.2.1 - Influence sur la température de cristallisation

Les nanocomposites PA-6/C30B que nous allons réaliser lors de la première étape vont être mis en œuvre une seconde fois pour produire les nanocomposites PP/PPgMA/PA-6/C30B. Ils vont donc subir un recuit à 240°C, sans tenir compte de l'échauffement éventuel et des contraintes imposées lors du process d'extrusion. Pour tenter de simuler ce recuit, nous avons maintenu pendant 3 minutes, à l'aide de l'appareil DSC, des échantillons de polyamide-6 contenant 5% de Cloisite®30B à des températures de recuit (T_r) comprises entre 230 et 270°C. Nous avons ensuite suivi leur cristallisation en condition anisotherme à 10°C/min ainsi que leur fusion suivante.

La **Figure D.8** illustre l'influence de la température de recuit sur la température de cristallisation du polyamide-6 vierge (non extrudé), extrudé et contenant 5% de C30B.

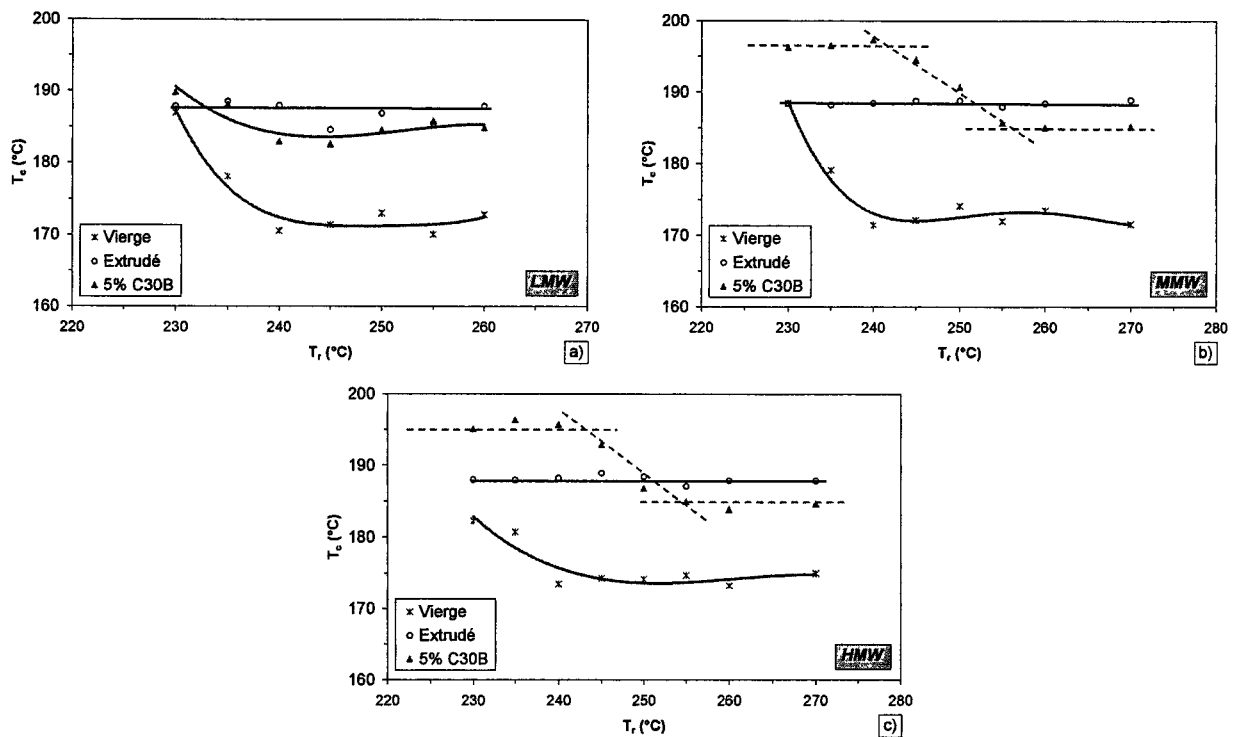


Figure D.8 : Influence de la température de recuit sur la température de cristallisation du PA-6 vierge, extrudé et contenant 5% en masse de C30B ; a) PA-6 = LMW, b) PA-6 = MMW, c) PA-6 = HMW

Après examen de ces courbes, plusieurs remarques peuvent être énoncées :

- concernant le PA-6 vierge
 - pour $T_r > 240^\circ\text{C}$, la température du maximum du pic de cristallisation est stabilisée à environ 170°C
 - pour $T_r < 240^\circ\text{C}$, la température de cristallisation augmente à mesure que T_r diminue.

Ce comportement a été étudié sur divers polyamides (cf. Figure D.9) ainsi que sur d'autres polymères cristallins. En effet, si l'on fond un polymère en deçà de sa température de fusion thermodynamique (T_m°) avant de le refroidir, quelques « germes cristallins » peuvent occasionner une nucléation à une température plus élevée que celle qui devrait normalement être [142]. Cette température de fusion thermodynamique représente, en fait, une température d'équilibre entre l'état solide et l'état liquide (cf. Figure D.10). Plus particulièrement, pour les polymères, T_m° est la température de fusion d'un cristal hypothétique d'épaisseur infinie [143]. Or, du fait de la faible épaisseur des lamelles cristallines, les polymères cristallins présentent un point de fusion T_f inférieur à T_m° .

Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer l'origine des cites de germination évoqués un peu plus haut :

- cristaux résiduels non fondus,
- cristaux de hauts poids moléculaires,
- cristaux cloîtrés dans les fissures ou les cavités de particules étrangères,
- organisation locale des chaînes qui demeure à une température supérieure à la température de fusion,
- régions orientées dans un polymère fondu qui peuvent agir comme des sites de germination.

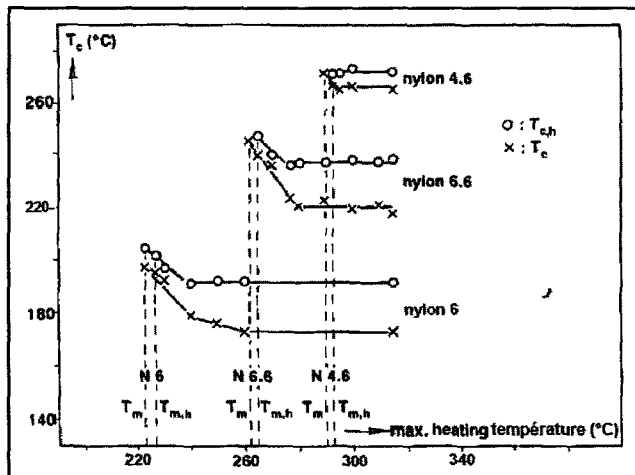


Figure D.9 : Influence de la température maximale de recuit sur la température de cristallisation de différents polyamides [142].

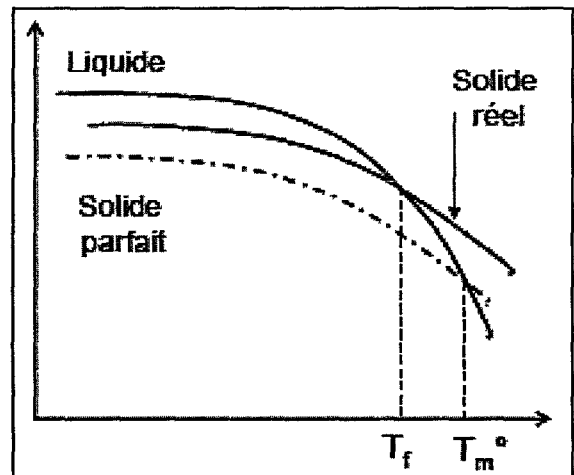


Figure D.10 : Températures de fusion et de fusion thermodynamique [143].

Compte tenu des explications fournies, il existe cependant un décalage entre la température de fusion thermodynamique théorique du polyamide-6, donnée à 231°C [144] et celle que nous constatons, ~ 240°C. Cela étant dit, le comportement du polyamide-6 vierge est en accord avec les principes énoncés : augmentation de la température de cristallisation du PA-6 lorsque ce dernier n'a pas été fondu au-delà de T_m° .

- concernant le PA-6 extrudé

La température de cristallisation est stabilisée à $187 \pm 2^\circ\text{C}$ quelle que soit la température maximale de fusion appliquée avant la cristallisation. Apparemment, des segments orientés de chaînes macromoléculaires générés durant l'extrusion se comportent comme de très efficaces agents nucléants [145].

- concernant le PA-6 contenant 5% de C30B
- La température de cristallisation du PA-6 de plus faible masse molaire (LMW) suit la même tendance que celle obtenue pour le polyamide vierge. Une translation vers de plus hautes températures (proches des températures de cristallisation du PA-6 extrudé) se produit toutefois.
- Pour les nanocomposites réalisés à partir d'un PA-6 de moyenne et haute masse molaire (MMW & HMW), trois zones peuvent être distinguées :
 - Un premier palier pour T_c vers 195°C lorsque $230^\circ\text{C} \leq T_r \leq 240^\circ\text{C}$
 - Une seconde zone où il y a une dépendance de T_c en fonction de T_r
 - Une dernière zone où l'on retrouve une stabilisation de T_c pour $T_r > 255^\circ\text{C}$

Pour expliquer ces différences de comportements, nous les relierons à la présence, ou non, de l'endotherme entre 230 et 250°C mis en évidence lors de la fusion des nanocomposites (cf. **Figure D.6**). Pour rappel, cet endotherme a été attribué à la fusion de fines lamelles de PA-6 formées dans l'environnement confiné des feuillets d'argile. Nous pouvons donc supposer qu'une fusion partielle de ces cristaux, due à leur confinement, va entraîner une augmentation de T_c car ils vont se comporter comme des germes de nucléation.

Cette théorie est confirmée par le fait que la cristallisation du nanocomposite à base de PA-6 LMW est moins sensible à la température de recuit du fait de l'absence hypothétique de cristaux de PA-6 cloîtrés entre les feuillets d'argile (absence de l'endotherme entre 230 et 250°C, cf. **Figure D.5**). Cette spéculation se vérifie également si l'on se focalise sur le comportement des nanocomposites à base de PA-6 MMW et HMW. En effet, ces derniers présentent un endotherme entre 230 et 250°C. Il existe donc un certain nombre de cristaux entre les feuillets d'argile et il faut fournir une énergie supplémentaire pour les faire fondre. En conclusion, moins la température de recuit est élevée, plus le nombre de germes cristallins est important et donc plus la cristallisation est accélérée.

II.2.2 - Influence sur la structure cristalline

La dépendance entre divers traitements thermiques et la morphologie cristalline du polyamide-6 est relativement bien appréciée [136]. En général, un refroidissement rapide et une faible température de cristallisation favorisent la formation de cristaux γ , tandis qu'une température de cristallisation élevée ou un refroidissement lent permet la formation de cristaux de forme α . Par contre, l'impact d'une argile lamellaire est encore mal appréhendé. Les études traitant de l'influence de la température sur le comportement polymorphique des nanocomposites à base de polyamide ont montré la complexité du comportement en fusion de tels systèmes [138, 146].

La **Figure D.11** donne les courbes DSC recueillies lors d'un balayage en chauffe à 10°C/min sous azote, pour les échantillons de polyamide-6 extrudés et renforcés par 5% en masse de Cloisite®30B, recuits à 235, 245 ou 255°C. On peut aisément s'apercevoir sur la figure que la température de recuit n'influence pas la morphologie cristalline des différents PA-6 extrudés. Tous présentent un unique maximum de fusion vers 220°C correspondant à la conformation α du PA-6. En revanche, la morphologie cristalline du nanocomposite est sensible à la température de recuit. En effet, on assiste globalement à un passage d'une phase cristalline majoritairement de type γ vers une phase cristalline α . Cette transition est mise en évidence par le décalage de la température de fusion. La température de fusion passe progressivement de ~ 210 vers ~ 220°C. On remarque que ces changements de conformation se font à une température plus élevée pour les nanocomposites réalisés à partir de PA-6 de masse molaire moyenne et haute. A la vue de nos résultats expérimentaux décrits précédemment, nous pouvons les corréler aux températures de cristallisation et donc en dernier lieu au confinement de cristaux de PA-6 entre les feuillets d'argile. Les feuillets d'argile vont limiter la mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires et favoriser la présence de cristaux résiduels qui vont induire la formation de cristaux de forme γ .

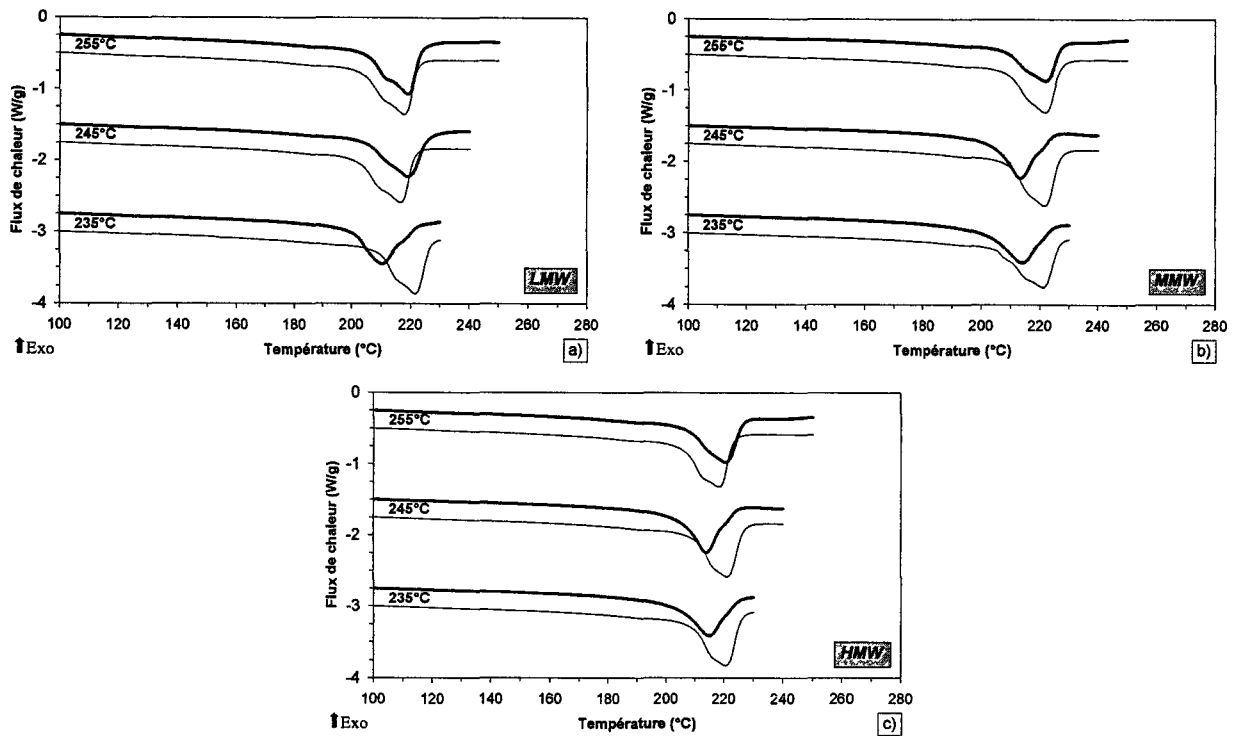


Figure D.11 : Balayage en chauffe à 10°C/min du PA-6 extrudé (—) et du nanocomposite PA-6/5% C30B (—) après recuit à différentes températures (235, 245 ou 255°C) ; a) PA-6 = LMW, b) PA-6 = MMW, c) PA-6 = HMW

II.3 - Conclusion

Cette pré-étude sur les nanocomposites lamellaires à base de polyamide-6 nous a permis de tirer plusieurs enseignements. En tout premier lieu, l'argile a un impact considérable sur la morphologie cristalline de la matrice. Elle favorise la stabilisation de la phase γ et augmente la dépendance aux différents traitements thermiques. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle joué par les cristaux formés entre les feuillets d'argile. En revanche, l'influence de la nanocharge sur le taux de cristallinité du polyamide-6 semble beaucoup plus modérée.

III - Propriétés des nanocomposites PP/PA-6 compatibilisés

Rappelons que les nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés sont produits après avoir mis en œuvre des nanocomposites PA-6/C30B. Dans un premier temps, nous avons souhaité minimiser la phase polyamide dans le mélange. Cependant, pour conserver un taux de charge suffisant (5% de Cloisite®30B) avec la méthodologie adoptée, nous avons été contraints d'introduire un minimum d'environ 20% de PA-6. Cela revient à ajouter lors de la première extrusion ~ 21% de C30B ! En effet, une diminution de la fraction massique de PA-6 dans le mélange final nous obligeait à augmenter la teneur en C30B lors de la première étape. Or une telle agglomération de poudre au niveau de l'alimentation de l'extrudeuse occasionnait de fréquentes coupures de la machine rendant la mise en œuvre impossible.

III.1 - Nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés (PA-6 ~ 20%)

Les variables étant multiples lors de la réalisation de tels mélanges, nous avons bien entendu fixé les conditions de mise en œuvre (cf. **Figure D.4**). Nous avons ensuite décidé de travailler avec des taux de charge variables. Nous avons opté de ce fait pour des ratios fixes entre la « phase polypropylène » (PP + PPgMA) et la phase polyamide et entre le polypropylène et le compatibilisant. Dans l'ensemble de cette étude, le ratio entre la « phase PP » et la phase PA-6 a été maintenu à 4 et celui entre le PP et le PPgMA à 15.

Après avoir adopté toutes ces règles, nous avons étudié l'influence du polyamide-6 sur la morphologie, les propriétés mécaniques et l'aptitude au filage des mélanges nanocomposites.

III.1.1 - Nomenclature

Pour faciliter la désignation des échantillons, nous avons adopté une nomenclature faisant apparaître uniquement certaines variables, à savoir : le type de polyamide-6 employé, la teneur massique en C30B, ainsi que le ratio entre la phase polypropylène et la phase polyamide.

Cette nomenclature s'établit de la façon suivante :

Polyamide – pourcentage massique de C30B / ratio (PP+PPgMA)/PA-6

Ex : LMW - 3 / 4 signifie que le mélange est réalisé à partir du polyamide-6 LMW, que le taux en nanocharge est de 3% et que le ratio R ((PP+PPgMA)/PA-6) est de 4 soit : PP+PPgMA \approx 80% et PA-6 \approx 20%.

Le **Tableau D.5** indique plus précisément les pourcentages massiques théoriques des différents constituants entrant dans la composition de ce mélange.

Désignation	C30B (%)	PP (%)	PPgMA (%)	PA-6 (%)
LMW - 3 / 4	3	72,75	4,85	19,40

Tableau D.5 : Composition du mélange LMW – 3 / 4.

III.1.2 - Etude de la structure cristalline par DSC

La **Figure D.12** montre les courbes enregistrées lors du premier balayage en chauffe en DSC sur les joncs PP/PA-6 compatibilisés avec le PPgMA et chargés avec la C30B. Pour faciliter la lecture, les courbes ont été translattées.

Au niveau de la structure cristalline de la phase polypropylène, nous n'observons pas de comportement particulier avec l'ajout des nanocharges. La forme du pic de fusion n'est en rien modifiée par la présence de C30B. Il en est de même pour la température de fusion qui se situe à $166 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pour les mélanges à base de LMW et à $167 \pm 1^\circ\text{C}$ pour ceux à base de MMW ou HMW. Il apparaît donc que la morphologie cristalline de la phase PP soit essentiellement de type α .

En revanche, en ce qui concerne la structure cristalline de la phase polyamide, il en est tout autrement. En effet, cette structure se complexifie en présence d'argile. Le pic de fusion qui présente un unique maximum en l'absence de nanocharge se dédouble pour laisser apparaître deux maxima locaux vers 210 et 220°C. Cela nous indique la présence de cristaux de type γ et α . Cette stabilisation de la phase γ par la Cloisite[®]30B a déjà été évoquée au §.II.1.1.

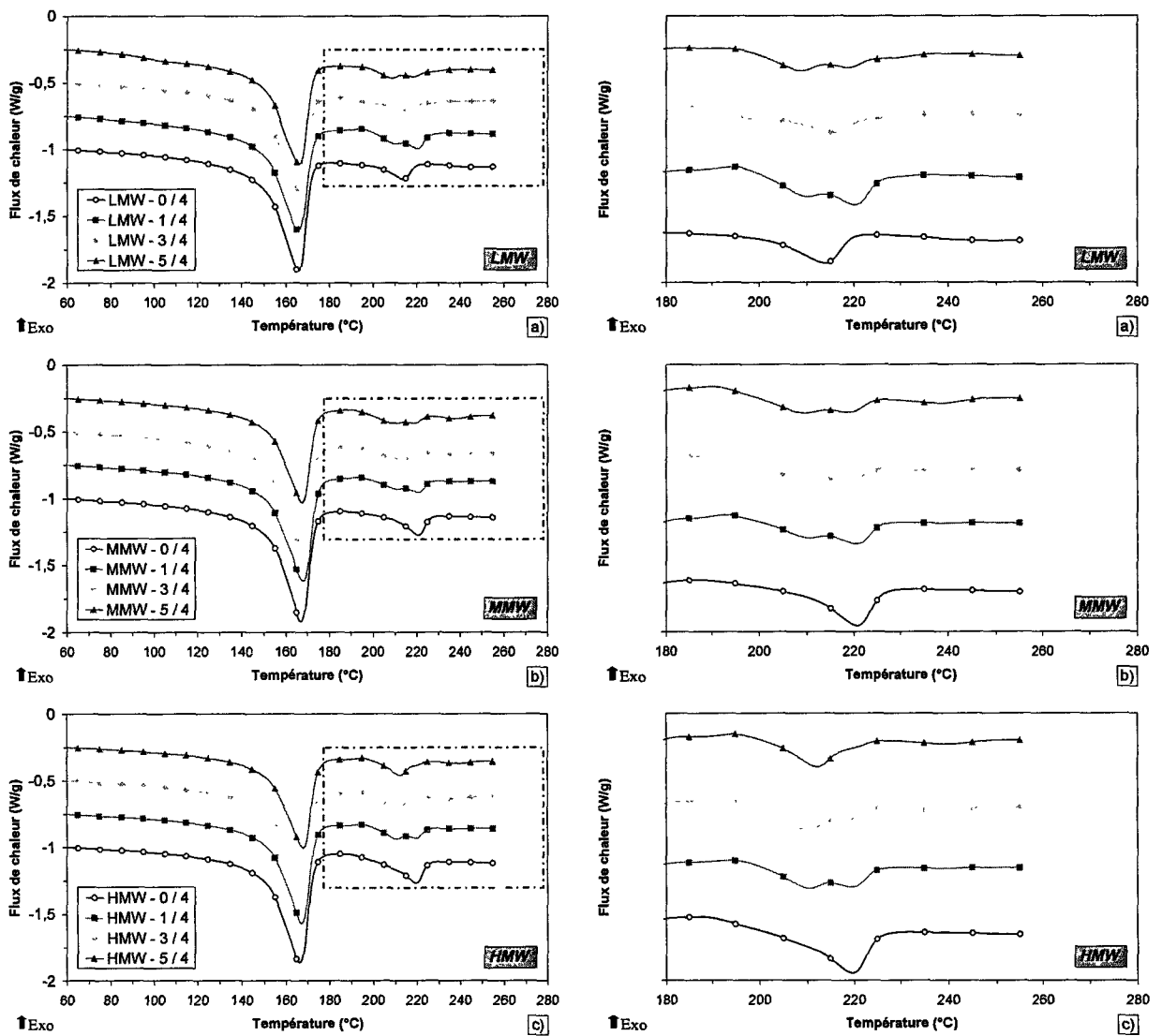


Figure D.12 : Courbes DSC des nanocomposites PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du taux de C30B lors d'une première montée en température (10°C/min, sous azote) ; colonne de droite : zoom sur la phase PA-6 ; a) PA-6 = LMW, b) PA-6 = MMW, c) PA-6 = HMW.

En dernier lieu, le taux de cristallinité de chaque phase a été calculé en déterminant les enthalpies de fusion de chaque pic. Elles ont ensuite été normalisées en les rapportant à la fraction massique du polymère. L'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin a été prise à 209 J/g pour le PP et 190 J/g pour le PA-6. Ces valeurs de cristallinité pour la phase PP (X_{PP}) et la phase PA-6 (X_{PA-6}) sont reportées dans le **Tableau D.6**.

	X_{PP}	X_{PA-6}		X_{PP}	X_{PA-6}		X_{PP}	X_{PA-6}
	(%)	(%)		(%)	(%)		(%)	(%)
LMW - 0 / 4	45,3	22,3	MMW - 0 / 4	45,8	30,3	HMW - 0 / 4	40,5	29,4
LMW - 1 / 4	45,6	28,9	MMW - 1 / 4	44,4	22,0	HMW - 1 / 4	41,5	26,1
LMW - 3 / 4	42,0	34,1	MMW - 3 / 4	45,3	22,2	HMW - 3 / 4	41,7	27,5
LMW - 5 / 4	44,8	25,3	MMW - 5 / 4	41,1	28,7	HMW - 5 / 4	39,8	24,5

Tableau D.6 : Cristallinité de la phase PP et de la phase PA-6 dans les nanocomposites PP/PPgMA/PA-6/C30B

Les valeurs indiquées dans le **Tableau D.6** montrent, en tenant compte de l'erreur de mesure, que le taux de cristallinité de la phase PP n'est pas affecté par la présence de la nanocharge. En revanche, l'influence de l'argile sur la variation de cristallinité de la phase PA-6 dans ce mélange de polymères est plus ambiguë. Pour les nanocomposites à base de MMW et HMW, les résultats laisseraient penser à une amorphisation du PA-6 alors que ceux obtenus pour les nanocomposites à base de LMW nous indiqueraient l'effet opposé. La technique DSC montre ces limites. Il aurait fallu procéder à des analyses complémentaires du type DRX pour confirmer ou infirmer ces tendances.

III.1.3 - Analyse de la morphologie des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B par MET

L'observation en microscopie électronique en transmission a été réalisée sur des coupes transversales de nanocomposites PP/PPgMA/PA-6/C30B sous forme de joncs. Les échantillons n'ont pas dû être soumis à des vapeurs de tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) ou de tétraoxyde d'osmonium (OsO_4) pour faire ressortir la phase PA-6, cette dernière étant suffisamment contrastée.

L'analyse des clichés de MET nous renseigne sur la morphologie générale du mélange mais également sur la dispersion des feuillettes d'argile.

La **Figure D.13**, présentant les images des nanocomposites MMW - 0 / 4, MMW - 1 / 4 et MMW - 5 / 4, nous indique clairement que l'augmentation de la quantité de C30B ne modifie pas la morphologie générale du mélange. Une observation à l'échelle micrométrique (cf. **Figure D.13**, a, b et c) établit que la phase polyamide reste dispersée sous forme de nodules ellipsoïdaux dans la matrice polypropylène. Des mesures selon le grand axe de ces ellipses montrent que la taille des nodules de PA-6 varie de 0,5 à environ 2 μm dans les mélanges sans argile ou contenant 1% de C30B. Lorsque la quantité de C30B est de 5% (cf. **Figure D.13**, c) le contour

des nodules devient moins régulier et la distribution des tailles devient plus aléatoire avec une tendance néanmoins à l'agrandissement. Une analyse d'image plus approfondie serait la seule à même de confirmer cette impression. Cette absence de réduction de taille des nodules de la phase minoritaire semblerait néanmoins contredire l'effet compatibilisant attribué à l'argile dans la réalisation de mélanges de polymères immiscibles [113,147]. Il faut toutefois préciser que notre étude se différencie par la présence d'un agent compatibilisant, le PPgMA, pouvant masquer l'effet de l'argile. En effet, les différents clichés démontrent une dispersion relativement fine des nodules de PA-6 ($< 2 \mu\text{m}$), cohérente avec un mélange compatibilisé, alors qu'en l'absence de compatibilisant la taille des nodules de PA-6 dans des mélanges similaires peut facilement atteindre $10 \mu\text{m}$ [130, 148].

Une analyse à l'échelle sub-micronique (cf. **Figure D.13**, b' et c') met en évidence une dispersion de l'argile dans les nodules de PA-6 sous forme de feuillets bien exfoliés. Une concentration de feuillets en bordure des nodules, à l'interface entre le PP et le PA-6, se produit. Cette observation confirme les résultats des études morphologiques réalisées par *Y. Tang et al.* [112] sur des mélanges PP/PA-6/argile compatibilisés par du PPgMA et par *M. Feng et al.* [113] sur des mélanges non compatibilisés, qui signalent effectivement la présence de ces feuillets en pourtour des nodules de PA-6.

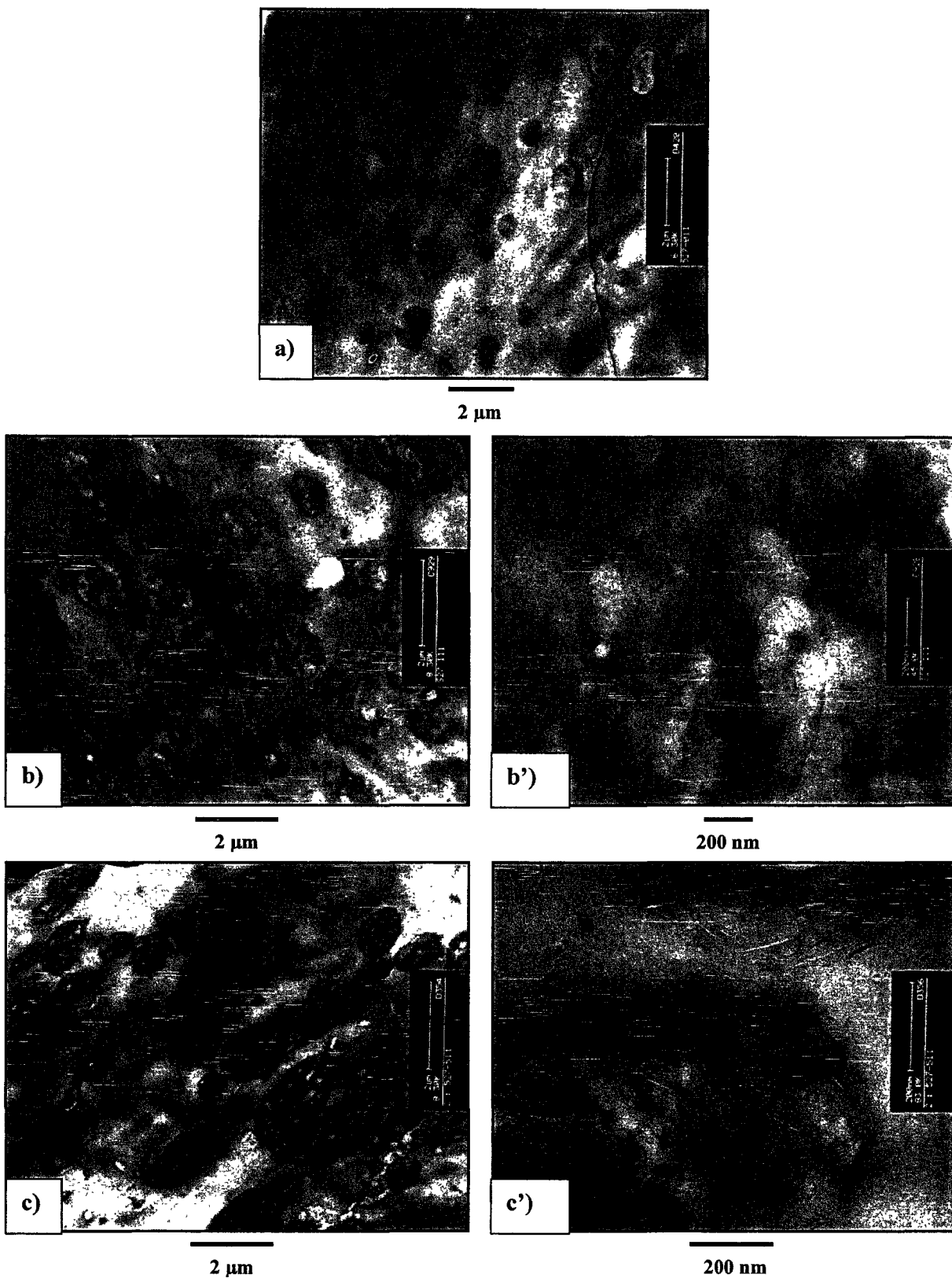


Figure D.13 : Clichés de microscopie électronique en transmission des nanocomposites à différents grossissements ;
a) MMW - 0 / 4 , b) et b') MMW - 1 / 4, c) et c') MMW - 5 / 4

La **Figure D.14** et la **Figure D.15** montrent les images MET des nanocomposites LMW - 1 / 4 et HMW - 1 / 4. En comparant ces photos avec celles de la **Figure D.13**, nous pouvons conclure que la masse molaire du PA-6 ne modifie pas l'état de dispersion des feuillets d'argile et la morphologie générale du nanocomposite. La présence de nodules est confirmée pour tous les mélanges. Par contre, la viscosité du PA-6 semblerait influencer sur la taille finale des nodules de PA-6. Après examen de la **Figure D.14**, il s'avère que les nodules de PA-6 dans le mélange utilisant le PA-6 de plus faible masse molaire n'excèdent pas 1 μm . Plus la viscosité du PA-6 serait élevée, plus la taille des nodules serait importante. Pourtant, cette hypothèse est immédiatement contredite par l'observation des nodules de PA-6 dans le nanocomposite HMW - 1 / 4 (cf. **Figure D.15**). En effet, leur taille est sensiblement égale à celle mesurée pour le nanocomposite MMW - 1 / 4. Toutefois, deux conclusions univoques peuvent quand même être tirées de ces analyses MET, quel que soit le PA-6 employé (LMW, MMW ou HMW), les feuillets d'argile sont exfoliés dans la phase PA-6 et ont tendance à se concentrer à l'interface PP / PA-6.

En dernier lieu, il faut garder à l'esprit que ces clichés sont le résultat d'une observation locale et ne sont pas forcément représentatifs de l'ensemble de l'échantillon. Seule la multiplication d'analyses MET à partir de coupes différentes serait à même de confirmer nos conclusions.

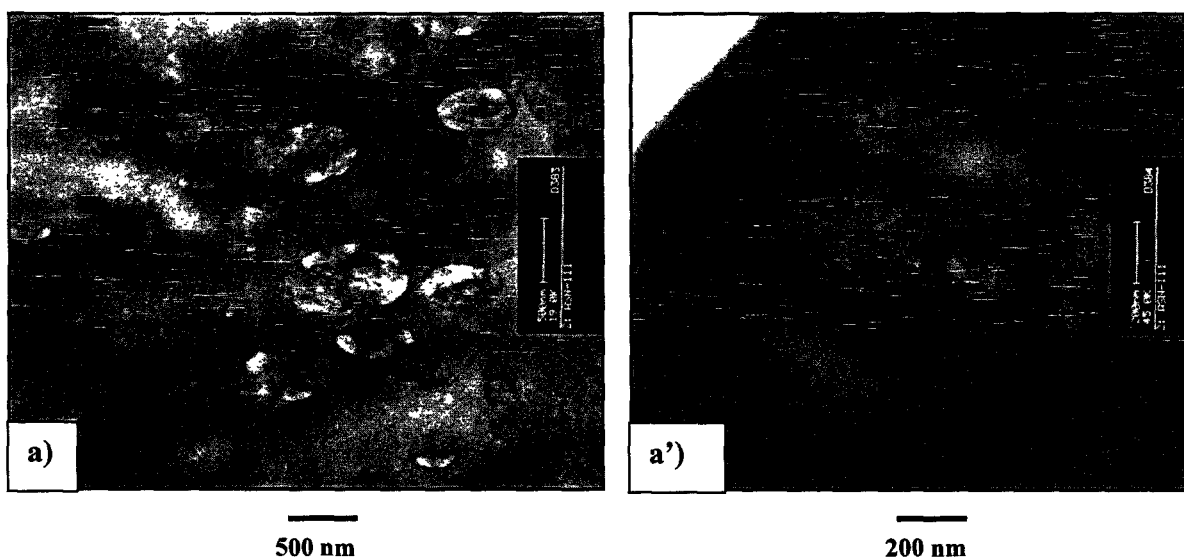


Figure D.14 : Clichés de microscopie électronique en transmission du nanocomposite LMW - 1 / 4 ;
a) moyen grossissement, a') fort grossissement

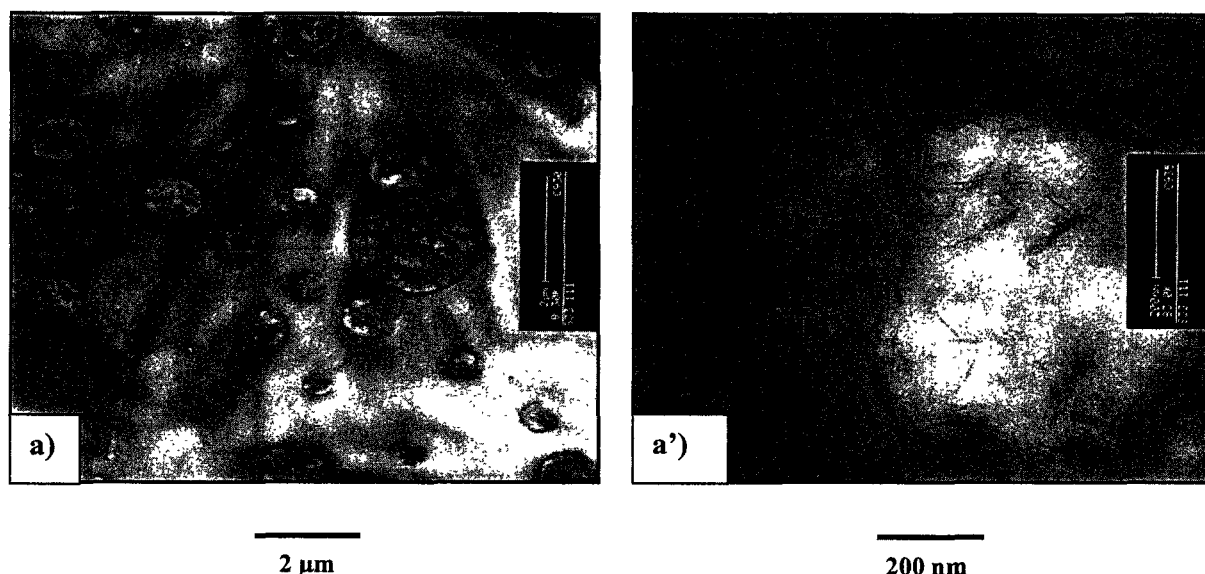


Figure D.15 : Clichés de microscopie électronique en transmission du nanocomposite HMW – 1 / 4 ;
a) moyen grossissement, a') fort grossissement

III.1.4 - Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B

Les propriétés mécaniques des mélanges ont été étudiées en traction uniaxiale. Dans un premier temps, nous avons réalisé des plaques en compressant les granulés dans un moule à l'aide d'une presse à plateaux chauffants (cf. **Figure B.10**). Nous en avons ensuite extrait des haltères à l'aide d'un emporte-pièce. Nous avons dû cependant revoir notre protocole de test car différents problèmes sont apparus durant la réalisation des éprouvettes :

- oxydation du PA-6
- bulles dans les haltères
- amorces de rupture dues à l'emporte-pièce
- modification possible de la morphologie

Nous avons donc choisi de procéder différemment et de tester directement les propriétés mécaniques des monofilaments issus de l'extrudeuse. Les essais mécaniques ont été réalisés sur un banc de traction MTS 2/M avec un capteur de 1 kN. Pour tous les essais, nous avons adopté des conditions analogues à celles du **Chapitre C** : longueur entre mors égale à 20 mm et vitesse de traction de 20 mm/min. Le diamètre des joncs a été déterminé à l'aide d'un pied à coulisse. Les résultats indiqués représentent la valeur moyenne de cinq essais après avoir écarté ceux présentant une rupture au niveau des mors.

Les analyses des essais mécaniques sur les nanocomposites permettent d'extraire trois paramètres :

- le module d'Young,
- la contrainte au seuil d'écoulement,
- l'allongement au seuil d'écoulement.

NB : Dans un certain nombre d'essais, les valeurs au seuil d'écoulement sont assimilables à celles obtenues lors de la rupture du fait d'un comportement fragile des éprouvettes.

La **Figure D.16** présente la dépendance du module d'Young des différents mélanges avec le taux de charge en fonction du PA-6 employé.

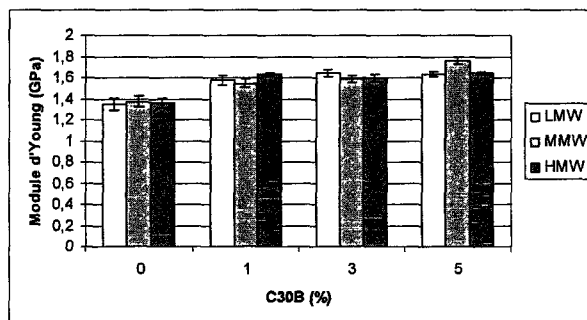


Figure D.16 : Module d'Young des joncs PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du pourcentage massique de C30B et du PA-6 employé.

Quelle que soit la quantité de C30B, aucune variation significative du module n'est entrevue selon le PA-6 utilisé. Une augmentation du module de 12 à 19% selon le PA-6 est constatée après l'ajout de 1% de C30B. En revanche, le module demeure quasiment invariant pour un ajout supplémentaire de C30B, hormis lors de l'emploi du PA-6 de masse molaire moyenne où le module augmente avec l'augmentation du taux de charge.

La **Figure D.17** montre des tendances similaires. En effet, en l'absence d'argile, la contrainte au seuil d'écoulement est identique pour tous les mélanges. Cette contrainte présente également une valeur optimale pour 1% de C30B. En revanche, pour une quantité d'argile supérieure, elle diminue. Il semblerait que les mélanges contenant le PA-6 LMW soient moins impactés. Cela peut être attribué à la présence de nodules de plus petites tailles. Généralement, plus la taille des particules est élevée, plus la contrainte est faible [148].

En l'absence de charge, compte tenu des écarts types, il est difficile de tirer des conclusions sur l'influence de la masse molaire du PA-6 sur l'allongement. La **Figure D.18** indique toutefois une tendance générale, à savoir : la diminution de l'allongement à mesure que la quantité de C30B augmente. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. Premièrement, nous avons constaté lors des analyses MET que l'argile se concentre à l'interface entre le PP et le PA-6. Donc, plus le taux de charge est important, plus cette concentration l'est et par conséquent plus l'interface est rigide et moins facilement déformable. Pour finir, une irrégularité de la structure des nodules a également été mise en évidence lors d'un ajout important de cloisite (~5%). Or, il est bien connu que ces irrégularités peuvent causer la dégradation des propriétés mécaniques.

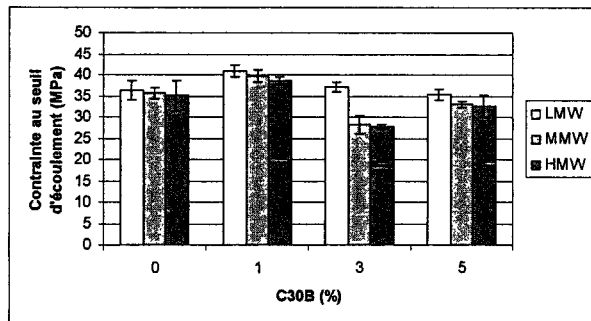


Figure D.17 : Contrainte au seuil d'écoulement des joncs PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du pourcentage massique de C30B et du PA-6 employé.

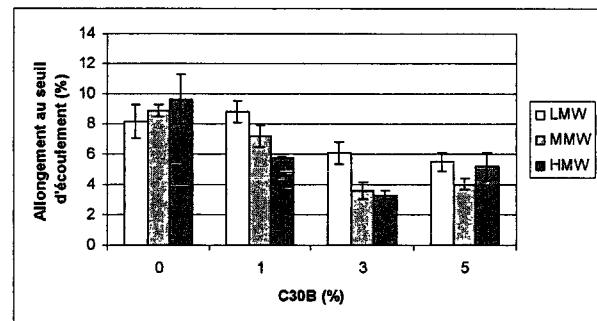


Figure D.18 : Allongement au seuil d'écoulement des joncs PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du pourcentage massique de C30B et du PA-6 employé.

L'ensemble de ces analyses nous laisse entrevoir un seuil optimal de 1% en masse de Cloisite®30B pour obtenir le meilleur compromis entre rigidité et ductilité dans ces mélanges PP/PA-6/C30B compatibilisés.

III.1.5 - Aptitude au filage des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B

Une fois les mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B mis en œuvre par double extrusion, nous les avons introduits dans la zone d'alimentation du pilote de filage Spinboy I. Les conditions utilisées habituellement au laboratoire pour filer le PA-6 ont été employées. Les températures des zones de chauffe ont été réglées de 230 à 235°C, avec un pas de 1°C entre chaque zone, de l'entrée à la sortie de l'extrudeuse. La température au niveau des filières a également été fixée à 235°C. Le rouleau d'alimentation a été maintenu à 200 m/min et celui d'étrépage à 400 m/min.

Le même comportement s'est reproduit lors des essais de filage, quel que soit le type de PA-6 entrant dans la composition des mélanges. Pour un taux de charge supérieur à 1% de C30B,

aucun fil multifilament n'a pu être produit. Des casses systématiques entre le rouleau d'alimentation et d'étirage ont eu lieu. Cela n'est en soi pas surprenant si l'on considère la réduction de l'allongement démontrée lors des tests mécaniques en traction uniaxiale sur les monofilaments. La concentration critique des feuillets d'argile au niveau de l'interface PP/PA-6 est sans doute responsable du fait que les filaments soient moins étirables. Pour tenter d'y remédier, nous avons décidé d'augmenter la fraction de PA-6 présente dans le mélange.

III.2 - Influence du pourcentage massique de PA-6 dans les nanocomposites polypropylène/polyamide-6 compatibilisés

Pour réaliser cette étude sur l'influence de la fraction de polyamide-6 dans les nanocomposites PP/PA-6 compatibilisés, nous avons volontairement abandonné deux polyamides : le LMW et le HMW. Ce choix s'est fait en tenant compte du peu de données rhéologiques à notre disposition. Nous avons souhaité avoir le rapport de viscosité le plus proche de 1. Or, le PA-6 MMW est le polyamide-6 présentant le MFI le plus proche de celui du PP. Il a en effet été mesuré à 33 g/10min à 235°C sous un poids de 2,16 kg.

Comme pour l'étude portant sur l'influence de la masse molaire du PA-6 sur les propriétés des nanocomposites, nous avons décidé de passer par deux extrusions successives pour réaliser les mélanges. Nous avons alors fait varier le ratio R entre la phase polypropylène (PP+PPgMA) et la phase polyamide tout en maintenant le ratio PP/PPgMA égal à 15. Trois nouvelles séries de mélanges ont donc été mises en œuvre (MMW - x / 1, MMW - x / 2, MMW - x / 3). La nomenclature adoptée au §. III.1.1. est toujours de rigueur. Ce qui signifie qu'un mélange MMW- 1 / 3 contient 1% en masse de C30B et que le ratio entre la phase polypropylène et le PA-6 MMW est de 3 ou équivaut encore à un rapport 75/25.

III.2.1 - Etude de la morphologie

III.2.1.1 - Microscopie électronique en transmission

La morphologie des différents mélanges a été scrutée à l'aide du microscope électronique en transmission. La **Figure D.19** et la **Figure D.20** présentent respectivement des clichés caractéristiques des mélanges, sans ou avec ajout de Cloisite®30B. Pour toutes les compositions

considérées, les mélanges montrent des nodules de PA-6 dans la matrice PP. Leur nombre et leur taille augmentent avec l'augmentation de la fraction massique de PA-6.

De plus, concernant les feuillets d'argile, ces derniers sont toujours exfoliés dans les nodules de PA-6 et ont toujours tendance à se localiser préférentiellement à l'interface PP/PA-6.

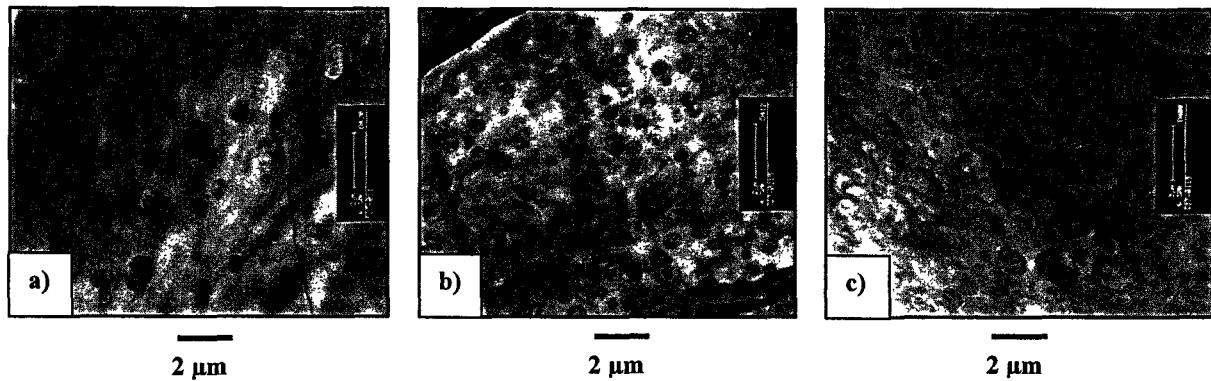


Figure D.19 : Clichés de microscopie électronique en transmission des mélanges PP/PPgMA/PA-6 ; a) MMW - 0 / 4, b) MMW - 0 / 2, c) MMW - 0 / 1.

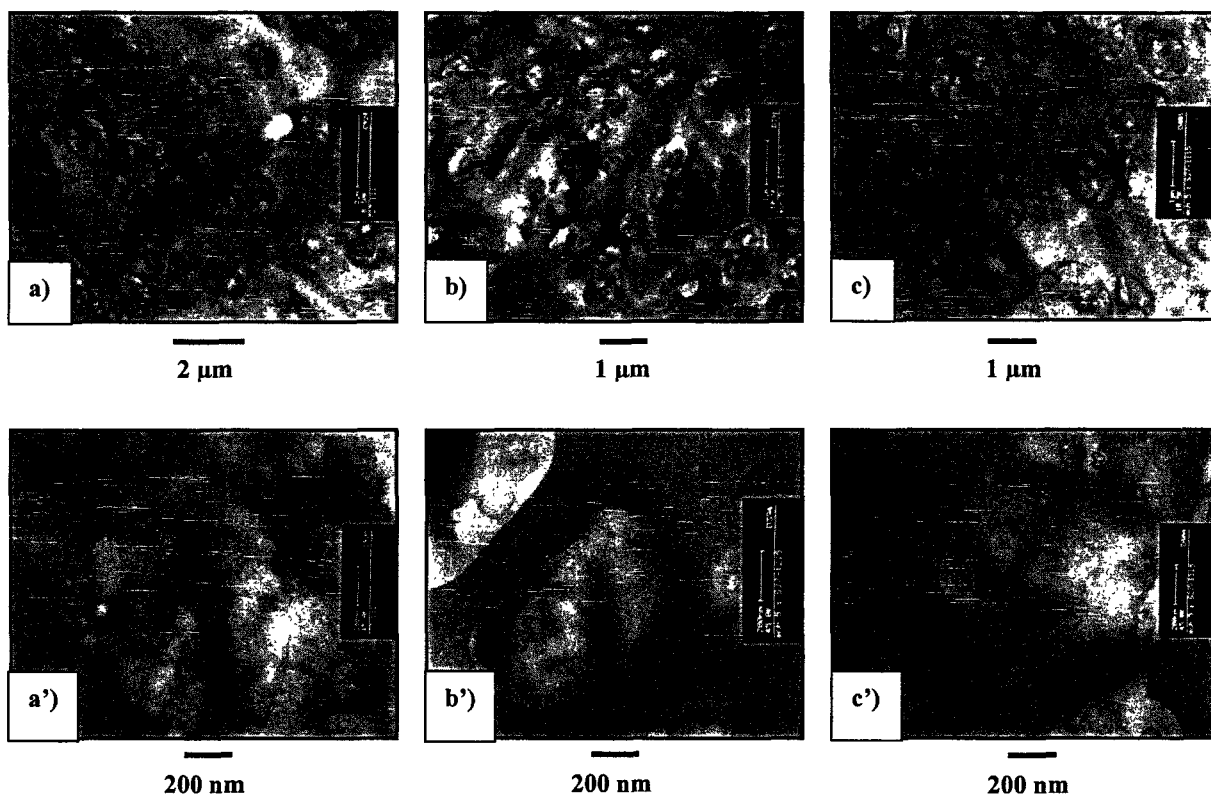


Figure D.20 : Clichés de microscopie électronique en transmission des mélanges PP/PPgMA/PA-6 à différents grossissements ; a) et a') MMW - 1 / 4, b) et b') MMW - 1 / 2, c) et c') MMW - 1 / 1.

III.2.1.2 - Microscopie électronique à balayage

Pour approfondir l'étude morphologique, quelques analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB FEG (Field Emission Gun) Hitachi S-4700, appartenant au Centre Commun de Microscopie Electronique (CCME) de l'Université de Lille I. Les analyses ont été effectuées sur des joncs cryofracturés à l'azote liquide puis métallisés.

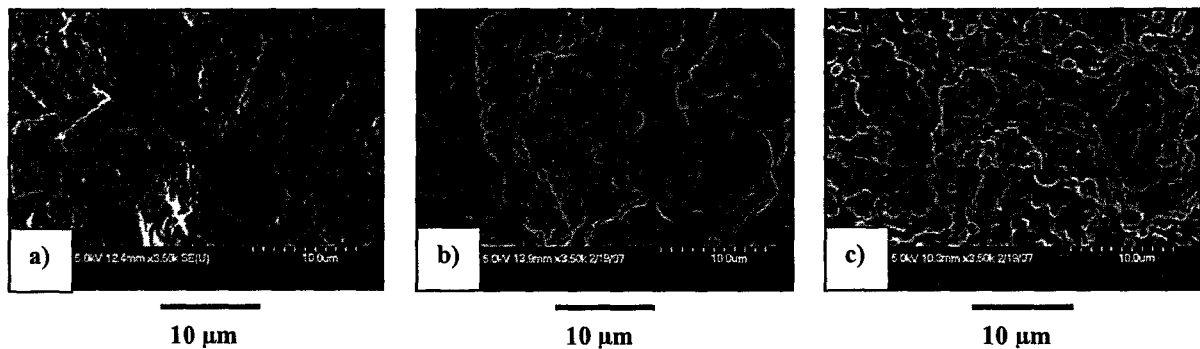


Figure D.21 : Clichés de microscopie électronique en balayage ;
a) MMW - 0 / 2, b) MMW - 0 / 1, c) MMW - 5 / 1.

Sur les micrographies de la **Figure D.21**, on retrouve la présence de nodules de PA-6 noyés dans la matrice PP, que ce soit en présence d'environ 33% en masse de PA-6 (a) ou 50% de PA-6 (b et c). En comparant les faciès de rupture obtenus pour le mélange PP/PA-6, 50/50, en absence d'argile (b) et avec 5% de C30B (c), on constate une accentuation de la rupture cohésive. On observe clairement les nodules de PA-6 et les vides laissés par leur décohésion. On peut légitimement penser que la concentration d'argile dans les nodules les rigidifie. Cela est d'autant plus vrai au niveau de l'interface où les feuillettes se localisent préférentiellement. L'adhésion entre les deux phases devient alors insuffisante.

III.2.1.3 - Conclusion

Compte tenu des fractions massiques de PA-6 étudiées, nous espérons obtenir une modification de la morphologie des mélanges et plus particulièrement une co-continuité entre les phases PP et PA-6 mais tel n'a pas été le cas. Cependant pour prédire la composition exacte, il nous aurait fallu une connaissance approfondie de nos polymères (tension interfaciale, viscosité, élasticité) et de l'effet des paramètres de transformation (temps de résidence, température, cisaillement). De plus, il nous aurait fallu connaître plus précisément l'effet combiné de l'agent compatibilisant et

de l'argile sur la diminution de la tension interfaciale et sur la réduction du phénomène de coalescence. Le but de ces travaux de thèse n'étant pas de prédire cet état de co-continuité, nous nous sommes bornés à une simple analyse des morphologies rencontrées pour comprendre leur influence sur les propriétés mécaniques.

III.2.2 - Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction sont de nouveau déterminées sur les joncs. Les mêmes conditions de tests qu'au §. III.1.4. sont adoptées.

Sur la **Figure D.22**, on constate une amélioration générale du module d'Young en présence d'argile. On peut également remarquer que l'augmentation de la fraction massique de PA-6 semble préjudiciable à l'augmentation de la rigidité du système. La **Figure D.23** indique que la contrainte maximale est atteinte pour un ratio 75/25 ($R=3$) entre la phase PP et la phase PA-6 en l'absence de nanocharge. En présence d'argile, l'effet de ce ratio sur la contrainte a tendance à s'amoinrir. Une compétition entre la taille, la forme et la rigidité des nodules pourrait être à l'origine de ce comportement. La **Figure D.24** présente la relation entre l'allongement des monofilaments, le ratio (PP+PPgMA)/PA-6 et la quantité de C30B. En l'absence de nanocharge et compte tenu des écarts types, il semblerait que l'allongement diminue avec l'augmentation de la fraction de PA-6. Le nombre croissant de nodules en est sans doute à l'origine. En présence d'argile, l'allongement est plus important quand le pourcentage de PA-6 augmente ce qui pourrait paraître contradictoire avec la raison évoquée précédemment. Cependant, dans le même temps, il faut considérer que pour une quantité de C30B déterminée, le nombre de feuillets d'argile présent dans chaque nodule diminue. Ainsi, pour un taux de charge de 5%, la concentration de feuillets par nodule est plus importante dans un mélange PP/PA-6 80/20 ($R=4$) que dans un mélange 50/50 ($R=1$). La rigidité des nodules semble être l'effet le plus défavorable à l'allongement. Cela est d'ailleurs confirmé par le fait que l'allongement diminue à mesure que la quantité de C30B augmente.

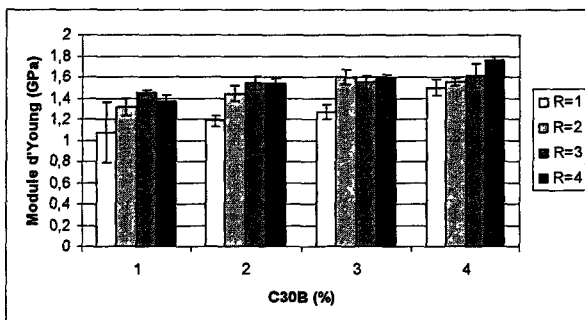


Figure D.22 : Module d'Young des joncs PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du pourcentage massique de C30B et du ratio entre la phase polypropylène (PP+PPgMA) et la phase polyamide.

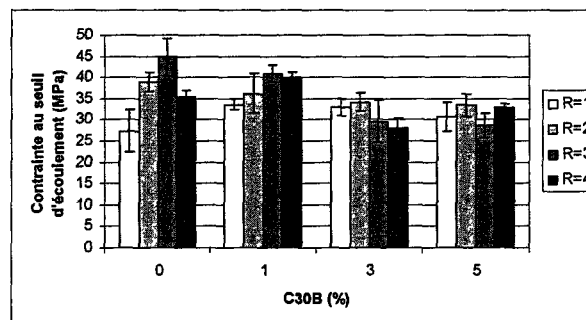


Figure D.23 : Contrainte au seuil d'écoulement des joncs PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du pourcentage massique de C30B et du ratio entre la phase polypropylène (PP+PPgMA) et la phase polyamide.

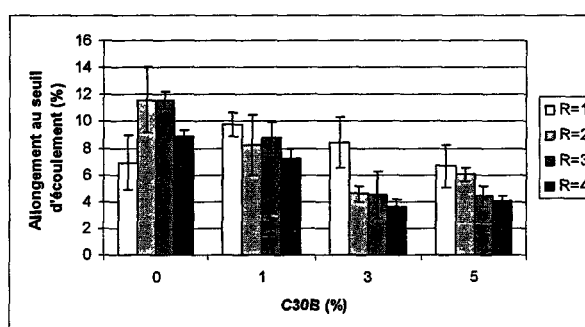


Figure D.24 : Allongement au seuil d'écoulement des joncs PP/PPgMA/PA-6/C30B en fonction du pourcentage massique de C30B et du ratio entre la phase polypropylène (PP+PPgMA) et la phase polyamide.

III.2.3 - Aptitude au filage

Nous avons également tenté de filer les mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B contenant différentes fractions massiques de PA-6, dans les mêmes conditions que celles décrites au §. III.1.5. Nous avons obtenu le même comportement que celui évoqué dans ce paragraphe pour les mélanges dont le ratio entre la phase PP et la phase PA-6 n'exécède pas 3. Nous avons, en effet, pu produire un fil multifilament avec un étirage de 2 pour un mélange sans argile ou avec une faible quantité (1%). Pour des taux de charge supérieurs, de trop nombreuses casses de filaments se sont produites entre le rouleau d'alimentation et le rouleau d'étirage rendant impossible la réalisation d'un fil multifilament. Pour le ratio $(PP+PPgMA)/PA-6 = 1$, aucun fil multifilament n'a pu être mis en œuvre. En effet, dès la sortie des filières, nous nous sommes retrouvés confrontés à un comportement instable du mélange rendant impossible tout étirage. Cela est sans doute une conséquence de la modification du comportement rhéologique du mélange. *M. Afshari et al.* ont également été dans l'impossibilité de produire des fibres issus d'un mélange PP/PA-6 compatibilisé lorsque le pourcentage de PA-6 dépasse 30% [149].

IV - Conclusion

Ce quatrième chapitre avait pour but de réaliser un fil multifilament de polypropylène nanocomposite en passant par une mise en œuvre originale. Partant du constat que l'amélioration de diverses propriétés provient de l'état d'exfoliation des feuillets d'argile et que nous n'avions pas pu y parvenir par des méthodes conventionnelles (cf. **Chapitre C**), l'idée était de les exfolier en voie fondue à l'aide d'un polymère polaire, le PA-6, et d'incorporer ce nanocomposite dans la matrice polypropylène par une étape ultérieure d'extrusion et pour finir de filer le tout.

Dans une première partie de ce chapitre, nous avons présenté notre mode opératoire et les matériaux utilisés. Une seconde partie a ensuite été consacrée à l'étude de l'influence de l'argile sur le PA-6. Nous avons alors démontré une forte influence de cette dernière sur la structure cristalline du PA-6, en particulier lors de différents traitements thermiques. Dans une dernière partie, nous avons fait varier différents paramètres : type de PA-6, ratio entre la « phase PP » et la phase PA-6 ainsi que le taux de charge. L'idée séduisante a montré ses limites. Certes, pour toutes les compositions étudiées, nous avons bien réussi à exfolier les feuillets d'argile dans le PA-6. Cependant, le processus de filage a fortement pâti de la morphologie nodulaire rencontrée et plus particulièrement de la concentration des feuillets à l'interface PP/PA-6. En effet, cette localisation préférentielle des feuillets entraîne une rigidification de l'interface qui devient moins susceptible de supporter une déformation. Dès lors, il n'est pas surprenant qu'aucun fil multifilament contenant plus de 1% d'argile lamellaire n'ait pu être mis en œuvre.

Nous n'avons pas poursuivi dans cette voie d'investigation pour deux raisons principales :

- d'une part en raison du peu d'intérêt des partenaires industriels du consortium NENATEX pour le PA-6 qui se révèle trop cher par rapport au PP,
- et d'autre part car il est nécessaire d'avoir un taux de charge suffisant pour obtenir des propriétés au feu satisfaisantes, ce qui n'a pu être obtenu dans le cas des multifilaments.

E - Recherche de synergie..... 168

I - Réalisation des mélanges à base de polypropylène, d'argile et/ou de graphite.....	169
I.1 - Matériaux et mise en œuvre	169
I.2 - Nomenclature	172
II - Les mélanges PP/Graphite.....	174
II.1 - Analyse des transitions thermiques.....	174
II.2 - Analyse de la stabilité thermique.....	175
II.3 - Aptitude au filage des mélanges PP/PPgMA/graphite.....	178
II.4 - Propriétés mécaniques des filaments.....	179
II.5 - Propriétés thermiques des filaments.....	183
II.6 - Tenue au feu.....	184
II.7 - Conclusion	187
III - Les mélanges PP/Argile/Graphite.....	188
III.1 - Analyse de la morphologie	188
III.2 - Analyse des transitions thermiques.....	189
III.3 - Analyse de la stabilité thermique.....	190
III.4 - Aptitude au filage des mélanges doublement chargés	191
III.5 - Propriétés mécaniques des filaments doublement chargés	191
III.6 - Tenue au feu	193
IV - Conclusion.....	195

Recherche de synergie.

E – Recherche de synergie

Ce chapitre traite d'une nouvelle approche pour améliorer la tenue au feu et la stabilité thermique de fils multifilaments de polypropylène tout en préservant les propriétés mécaniques. Il s'agit de rechercher d'éventuels effets de synergie entre deux composés chimiques. Ce chapitre est à mettre directement en parallèle avec le **Chapitre C** où des nanocomposites polypropylène à base d'argile lamellaire ont été filés. Une amélioration de la stabilité thermique du PP par ajout d'argile a été mise en évidence mais dans le même temps aucune amélioration des performances de tenue au feu n'a été constatée. Pour essayer d'améliorer le comportement au feu des filaments de polypropylène, nous nous sommes donc naturellement penchés sur l'étude d'effets de synergie. Une recherche bibliographique (cf. Chapitre A. IV.2.) nous a orientés sur les interactions pouvant intervenir entre deux charges. Le couple argile lamellaire / nanotube de carbone est d'ailleurs ressorti de cette recherche. Cependant, deux raisons principales nous ont incités à ne pas retenir les nanotubes de carbone. D'une part, ces charges ont encore un coût relativement élevé. D'autre part, un certain nombre de difficultés ont été rencontrées au laboratoire lors de la mise en œuvre de filaments thermoplastiques renforcés en nanotubes de carbone [10].

En nous appuyant sur l'expérience acquise au laboratoire, nous avons préféré une charge présentant la même structure lamellaire que l'argile mais avec la même structure chimique que les nanotubes de carbone. Ce chapitre exposera donc les résultats obtenus lors de l'ajout d'une argile lamellaire et de graphite dans une matrice polypropylène.

Comme à l'accoutumé, ce chapitre débutera par une présentation des matériaux et des protocoles utilisés dans la mise en œuvre des différents mélanges. Une seconde partie sera ensuite consacrée à étudier l'influence du graphite seul sur diverses propriétés du PP. Puis, dans une troisième partie nous regarderons l'influence combinée de l'argile et du graphite sur la morphologie, les propriétés thermiques, la filabilité, les propriétés mécaniques et de tenue au feu du polypropylène. Une dernière partie conclura ce chapitre.

I - Réalisation des mélanges à base de polypropylène, d'argile et/ou de graphite

I.1 - Matériaux et mise en œuvre

I.1.1 - Rappel sur les matériaux déjà cités

Les polymères utilisés pour mettre en œuvre les mélanges à base de polypropylène, d'argile et/ou de graphite sont les mêmes que ceux employés dans le **Chapitre C** : le polypropylène (DOW H777-25R) et le polypropylène greffé anhydride maléique (Epolene G-3003). L'argile utilisée est toujours la Cloisite®15A. On aurait pu éventuellement se passer de l'emploi de PPgMA dans la réalisation des mélanges exempts d'argile mais pour pouvoir comparer de façon certaine ces formulations avec celles réalisées dans le **Chapitre C**, nous l'avons conservé. Les conditions de mise en œuvre (températures, vitesse d'extrusion, etc.) décrites au §. I.1.2.2. du Chapitre C, ont également été maintenues.

I.1.2 - Le graphite

I.1.2.1 - Généralités

Le graphite, aussi appelé plombagine [150], tient son nom du terme grec «graphein » qui signifie écrire. Les Anciens l'employaient déjà pour écrire mais c'est réellement au XVI^e siècle que l'exploitation des mines de graphite devint systématique pour obtenir le produit permettant de réaliser des crayons.

En réalité, le graphite est l'une des formes allotropiques du carbone parmi lesquelles on trouve entre autre, le diamant, et découvertes plus récemment, la chaoïte, la lonsdaléite et la fullérite (C₆₀), identifiée en 1985 [151]. Leurs propriétés physiques diffèrent beaucoup selon la variété considérée. Par contre, leurs propriétés chimiques, les composés d'insertion du graphite mis à part, sont globalement les mêmes.

Le graphite existe sous deux formes : naturelle et artificielle. Cette seconde forme résulte d'une synthèse accidentelle par *E.G. Acheson* lors d'expériences à hautes températures sur du carbure de silicium (SiC) durant lesquelles, sous l'action de la température, le silicium fut éliminé par vaporisation. Cette technique est toujours d'actualité pour réaliser la graphitisation. Cependant,

désormais, le coke de pétrole est généralement employé comme précurseur dans la réalisation du graphite. Une purification chimique peut éventuellement être réalisée pour obtenir un produit très pur. D'autres modifications peuvent également être envisagées. Du fait de la structure très particulière du graphite (couches planes faiblement liées les unes aux autres par des liaisons Van der Waals, cf. **Figure E.1**), une insertion d'atomes, de molécules et d'ions, entre ses couches est possible [152]. Il est ainsi courant d'introduire un agent d'intercalation (acide sulfurique (H_2SO_4), acide nitrique (HNO_3), etc.) pour mettre en œuvre un graphite expansible [153]. Ce graphite peut ensuite être soumis à un choc thermique pour obtenir l'exfoliation des feuilles de graphène [154].

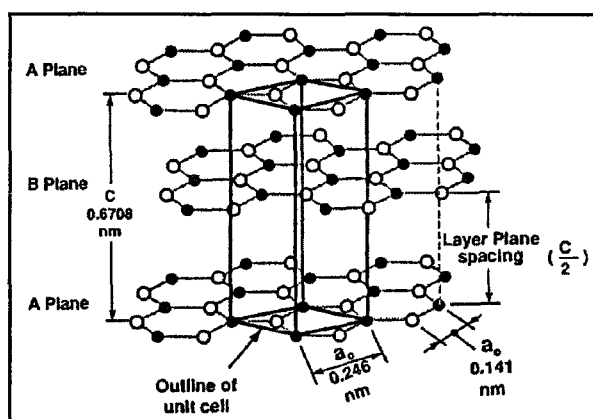


Figure E.1 : Structure du graphite [155]

I.1.2.2 - Le Timrex[®]KS4

Le graphite employé dans cette étude nous a été fourni par la société Timcal. Il s'agit d'un graphite synthétique de la gamme Timrex. Notre choix s'est porté plus précisément sur le graphite désigné sous la référence Timrex[®]KS4 car il présente la granulométrie la plus fine dans cette gamme ($D_{90} \leq 5 \mu m$) [156]. Les principales données du fabricant relatives à ce produit sont présentées dans le **Tableau E.1**.

Taille des particules	10% < 1,2 μm ; 50% < 2,4 μm ; 90% < 4,7 μm
Masse volumique	2,255 $g \cdot cm^{-3}$
Surface spécifique	26 $m^2 \cdot g^{-1}$

Tableau E.1 : Caractéristiques du Timrex[®]KS4

Ce produit a été utilisé tel quel. Aucune modification n'a été réalisée en vue de rendre le graphite expansible voire exfoliable.

I.1.2.3 - Stabilité thermique

Les analyses thermogravimétriques effectuées sous air et sous azote sont présentées sur la **Figure E.2**. La perte de masse des échantillons est suivie jusqu'à 1000°C suivant une rampe de 10°C/min. Ces courbes mettent en évidence l'effet de l'oxygène sur la dégradation du graphite. Lors de la pyrolyse, aucune perte de masse significative n'a été relevée. Par contre, en condition thermo-oxydante, le graphite est totalement dégradé en une seule étape se produisant entre 550 et 900°C. Ces analyses sont essentiellement réalisées pour servir de références lors du tracé des courbes de différence de masses résiduelles.

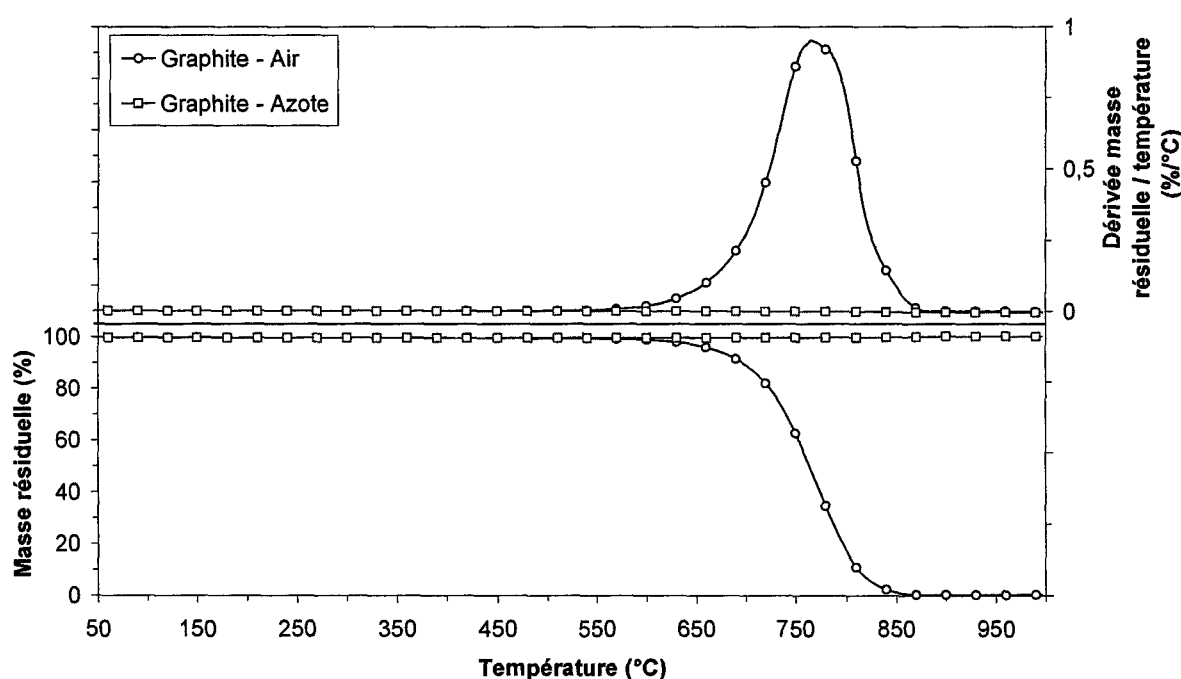


Figure E.2 : Courbes thermogravimétriques du graphite Timrex®KS4 sous un flux d'air et d'azote (10°C/min).

I.2 - Nomenclature

Le **Tableau E.2** recense l'ensemble des mélanges étudiés dans ce chapitre. Une nomenclature a été adoptée afin de connaître aisément la composition de chaque formulation. Cette nomenclature s'établit de la façon suivante :

CxGy

- la lettre **C** suivie d'un chiffre (x) représente le pourcentage massique de **Cloisite®15A** dans le mélange
- la lettre **G** suivie d'un chiffre (y) représente le pourcentage massique de **graphite** dans le mélange

Echantillon	PP (% massique)	PPgMA (% massique)	C15A (% massique)	Graphite (% massique)	
C0G0	94,74	5,26	0	0	
C1G0	93,79	5,21	1	0	
C3G0	91,89	5,11	3	0	<i>Chapitre C</i>
C5G0	90	5	5	0	
C0G1	93,79	5,21	0	1	
C0G3	91,89	5,11	0	3	<i>Chapitre E</i>
C0G5	90	5	0	5	
C1G4	90	5	1	4	
C2G3	90	5	2	3	
C3G2	90	5	3	2	<i>Chapitre E</i>
C4G1	90	5	4	1	

Tableau E.2 : Composition des formulations étudiées.

NB : Une partie des mélanges a déjà fait l'objet d'étude au **Chapitre C**.

Dans le **Chapitre A**, nous avons évoqué la nécessité de raisonner non plus en pourcentage massique mais en pourcentage volumique quand on souhaite comparer l'effet de deux charges différentes. A partir de l'**Équation E.1**, nous avons pu déterminer une correspondance entre le taux de charge massique et le taux volumique. La **Figure E.3** donne une représentation

graphique de cette correspondance dans le cas de l'ajout de Cloisite®15A ou de graphite dans une matrice polypropylène.

$$V_c \% = \frac{M_c \%}{(M_c \% / 100) + \left(\frac{\rho_c}{\rho_m}\right) * (1 - (M_c \% / 100))} \quad \text{Équation E.1}$$

où :

$V_c \%$ = pourcentage volumique de charge

$M_c \%$ = pourcentage massique de charge

ρ_c = masse volumique de la charge

ρ_m = masse volumique de la matrice

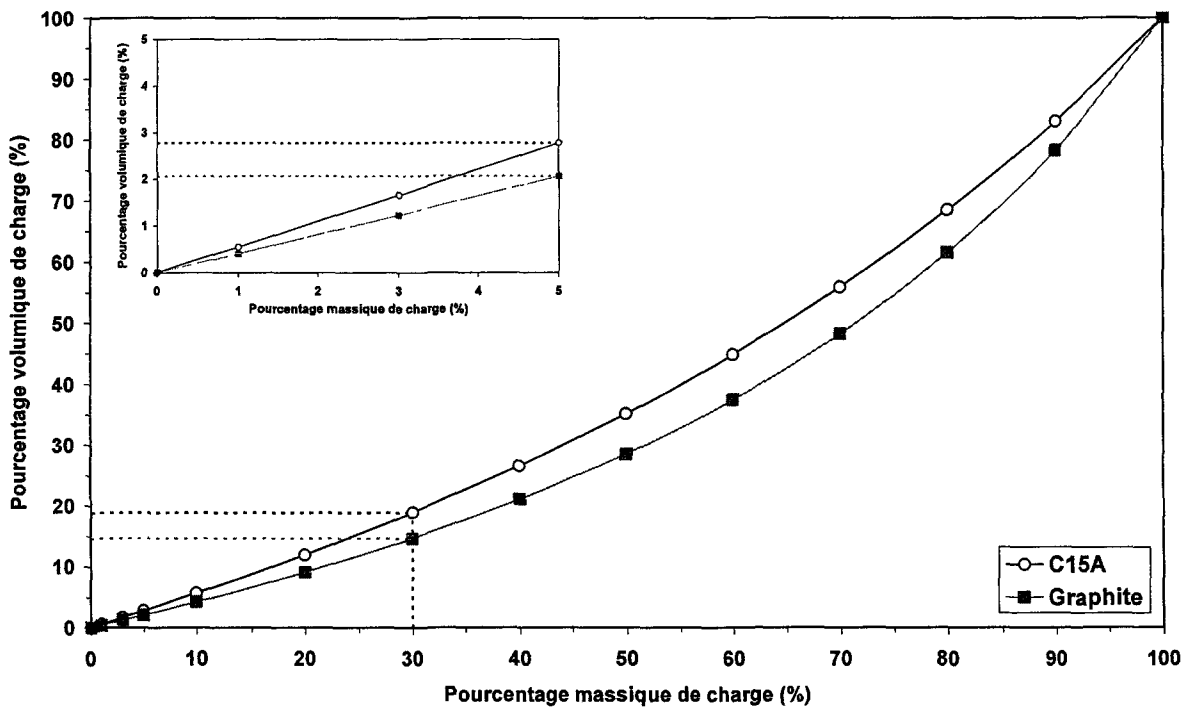


Figure E.3 : Pourcentage volumique de charge en fonction du pourcentage massique lors de l'ajout de Cloisite®15A ou de graphite dans une matrice polypropylène.

Compte tenu des quantités de charge introduites dans la matrice polypropylène, nous considérerons les différences de pourcentages volumiques comme négligeables et nous continuerons à raisonner en pourcentage massique. En effet, si l'on considère le plus fort taux de charge étudié, à savoir 5% en masse, cela représente un pourcentage volumique de 2,1 pour le graphite et de 2,8 pour l'argile.

II - Les mélanges PP/Graphite

II.1 - Analyse des transitions thermiques

La **Figure E.4** et la **Figure E.5** montrent les thermogrammes obtenus pour les différentes formulations PP/PPgMA/Graphite lors d'un cycle de fusion-cristallisation. Le réchauffement et le refroidissement des échantillons ont été réalisés selon une vitesse imposée de 10°C/min sous un flux d'azote. Les courbes de fusion et de cristallisation du polypropylène d'origine sont aussi rapportées pour comparaison.

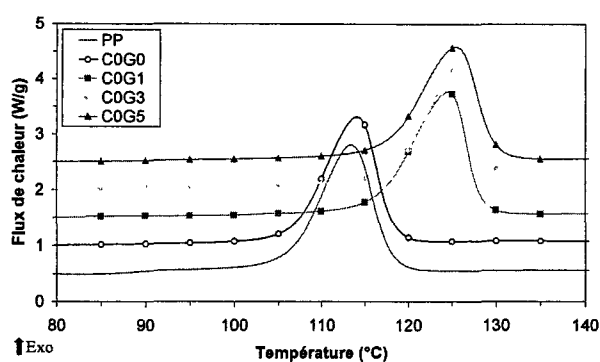


Figure E.4 : Courbes DSC des formulations PP/PPgMA/Graphite (Descente en température à 10°C/min sous azote).

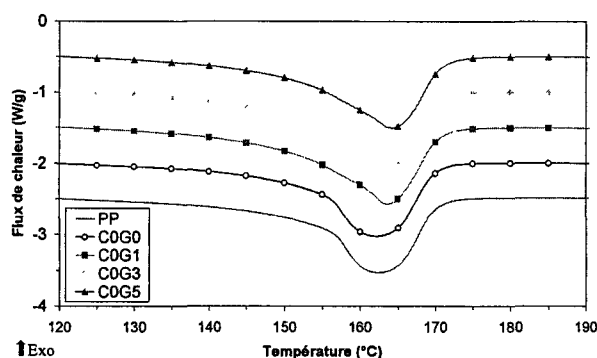


Figure E.5 : Courbes DSC des formulations PP/PPgMA/Graphite (Seconde montée en température à 10°C/min sous azote).

La **Figure E.4** correspondant à la cristallisation des divers échantillons indique clairement un décalage, en présence de graphite, de la température de cristallisation vers les plus hautes températures. Ainsi, la température de cristallisation du mélange PP/PPgMA passe de 114,1°C à 124,6°C avec l'ajout de 1% de graphite. Cependant, aucune augmentation supplémentaire de la température de cristallisation n'est constatée pour un taux de charge supérieur. Les valeurs pour tous les mélanges sont regroupées dans le **Tableau E.3**. L'ensemble de ces données confirme que le graphite joue le rôle d'agent nucléant pour la cristallisation du PP. La température de cristallisation du PP que nous observons en présence de graphite (~125°C) est légèrement inférieure à celle déterminée par *Gopakumar et al.* (~130°C) qui l'attribuent à la forme cristalline β du polypropylène isotactique [157]. Ces auteurs ont d'ailleurs confirmé cette hypothèse par des analyses DRX. D'autre part, le rôle d'agent de nucléation a déjà été attribué par *A.R. Bhattacharyya et al.* à une autre forme allotropique du carbone dans le cas d'un mélange PP/SWNT [158]. En revanche, ces mêmes auteurs sont moins affirmatifs quant à la formation d'une phase cristalline β , en raison d'analyses DSC et DRX contradictoires.

De la même manière que l'argile favorise la formation de la phase cristalline γ dans le PA-6, améliorant ainsi un certain nombre de propriétés (température de déflexion thermique sous charge, propriétés mécaniques) [159], il semblerait que la présence de graphite favorise la conformation β du PP. Cette forme cristalline apporte également un certain nombre d'effets bénéfiques en comparaison de la traditionnelle forme α . Elle permet, par exemple, d'améliorer l'étirage à froid du PP [160].

En considérant que le PP contienne les deux formes cristallines, α et β , en présence de graphite, un double endotherme de fusion devrait être observé en DSC. Or tel n'est pas le cas. En effet, nous constatons sur la **Figure E.5**, quelle que soit la teneur en graphite, un pic de fusion ayant un seul maximum vers 163°C, température caractéristique de la forme α . La forme β étant une forme métastable, une transition de phase pendant la chauffe est envisageable.

En dernier lieu, nous avons calculé le taux de cristallinité des formulations (X_p) après avoir déterminé l'enthalpie de fusion des différents échantillons par intégration du pic de fusion. Une correction a bien sûr été faite pour tenir compte de la fraction effective de polymère. Une augmentation de 4 à 5% du taux de cristallinité en présence de graphite est ainsi démontrée.

Echantillon	T _c (°C)	T _f (°C)	X _p (%)
PP _{extrudé}	113,4	162,5	47,2
C0G0	114,1	162,2	44,6
C0G1	124,6	163,7	48,9
C0G3	125,9	163,8	48,3
C0G5	125,5	164,2	49,2

Tableau E.3 : Caractéristiques thermiques des échantillons PP/PPgMA/Graphite

II.2 - Analyse de la stabilité thermique

La stabilité thermique du mélange de référence (C0G0) et des formulations contenant diverses fractions massiques de graphite est mesurée à 10°C/min sous air et sous azote. Les courbes thermogravimétriques sont représentées sur la **Figure E.6** et la **Figure E.7** selon l'atmosphère d'étude. En premier lieu, que ce soit sous air (cf. **Figure E.6**) ou sous azote (cf. **Figure E.7**), nous remarquons que tous les échantillons se dégradent en une seule étape.

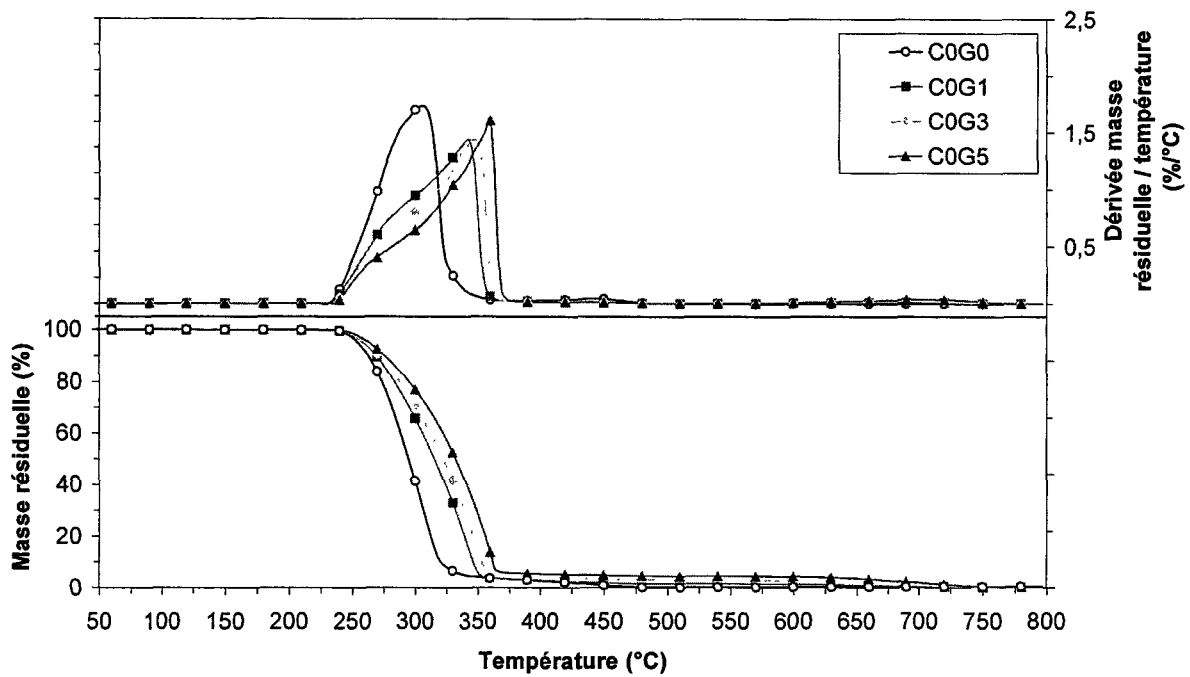


Figure E.6 : Courbes thermogravimétriques des formulations PP/PPgMA/Graphite sous air (10 °C/min).

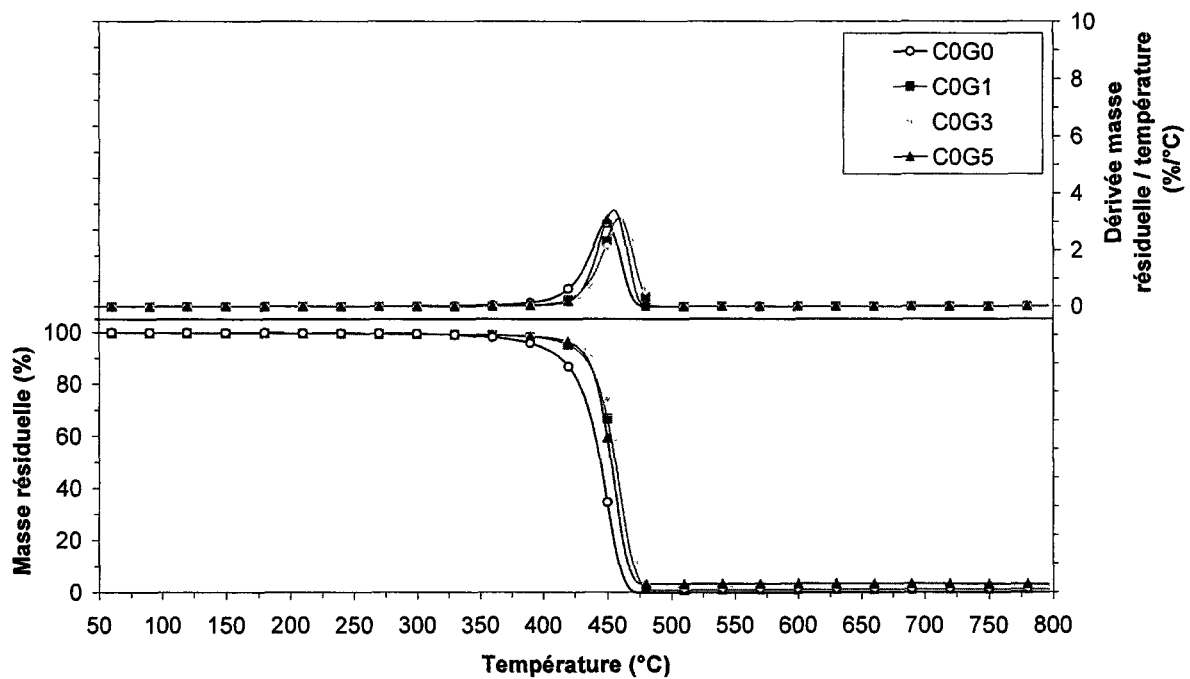


Figure E.7 : Courbes thermogravimétriques des formulations PP/PPgMA/C15A sous azote (10 °C/min).

En second lieu, la stabilisation du PP sous atmosphère oxydante est moindre en présence de graphite comparativement à l'argile (cf. **Figure C.12**). Certes, le graphite n'initie pas une dégradation prématurée du PP comme c'est le cas de l'argile, mais l'amélioration globale est toutefois inférieure. Ainsi, la vitesse maximale de dégradation n'est repoussée que de 50°C en présence de 5% de graphite alors qu'elle l'est de 90°C après introduction de 5% de C15A. Sous atmosphère inerte, la différence de comportement du PP en présence de graphite ou d'argile est encore plus flagrante. En effet, une diminution de la stabilité thermique a été constatée lors de l'ajout de C15A (cf. **Figure C.13**) alors qu'une légère augmentation de cette dernière est constatée avec l'addition de graphite. Le maximum du pic de la dérivée de la masse résiduelle par rapport à la température se situe à 449°C pour l'échantillon C0G0 et à 463°C pour l'échantillon C0G3.

Pour mettre en évidence d'éventuelles interactions entre la matrice et le graphite, nous avons tracé, en fonction de la température, les courbes de différence de masses résiduelles des différentes formulations. Le calcul de la différence de masse résiduelle ($\Delta(M(T))$) a bien sûr été effectué en appliquant les équations C.3, C.4 et C.5 et en choisissant $C_1 = C0G0$ et $C_2 = \text{graphite}$.

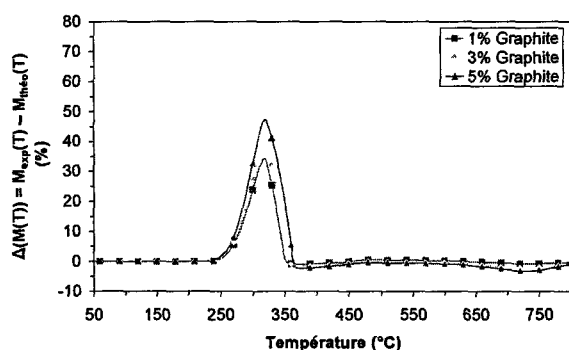


Figure E.8 : Courbes de différence de masses résiduelles des formulations PP/PPgMA/Graphite sous air.

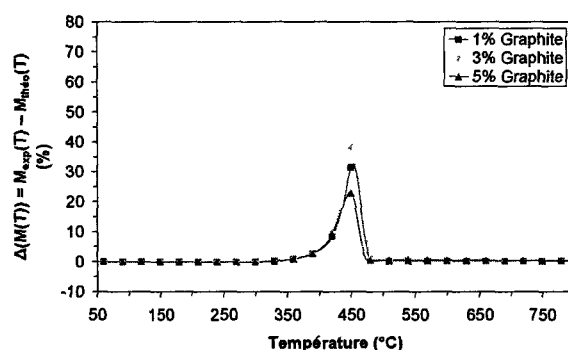


Figure E.9 : Courbes de différence de masses résiduelles des formulations PP/PPgMA/Graphite sous azote.

La **Figure E.8** et la **Figure E.9** montrent respectivement les courbes de différence de masses résiduelles pour les trois formulations PP chargées en graphite en atmosphère oxydante et inerte. De grandes différences positives de masses résiduelles de l'ordre de 33 à 46% sous air et de 23 à 40% sous azote sont observables. Cela signifie qu'il y a eu des réactions entre les produits de décomposition de la matrice et l'additif.

L'amélioration de la stabilité thermique du polypropylène en présence de graphite, sous azote et plus particulièrement sous air, semble être indépendante de la variété allotropique du carbone

ajoutée. En effet, les mêmes types de résultats ont été cités dans la littérature pour du PP contenant 1 et 2%, en volume, de nanotubes de carbone multi parois [161] et jusqu'à 5%, en masse, de noir de carbone [162].

II.3 - Aptitude au filage des mélanges PP/PPgMA/graphite

Des fils multifilaments ont été réalisés à partir des mélanges PP/PPgMA/graphite en employant le même protocole de mise en oeuvre que celui adopté pour le filage des mélanges PP/PPgMA/C15A (cf. Chapitre C, §. II). En particulier, un différentiel de vitesse entre le rouleau d'alimentation et le rouleau d'étirage a été ajusté pour faire varier le taux d'étirage des filaments. Les valeurs du taux d'étirage maximal applicable à chaque formulation sont rassemblées dans le **Tableau E.4**. Pour faciliter la lecture, le taux d'étirage maximal appliqué aux divers filaments de PPvierge, PP/PPgMA (C0G0) et PP/PPgMA/C15A (C1G0, C3G0 et C5G0), y est de nouveau indiqué. Pour les concentrations en charge étudiées, nous avons remarqué que l'argile influençait fortement le processus de filage en diminuant de façon drastique le taux d'étirage maximal applicable. Un comportement tout à fait différent est observé en présence de graphite. En effet, l'ajout de cette charge influe peu sur la mise en oeuvre des filaments. Ainsi, un étirage similaire à celui obtenu pour des filaments exempts de renforts a pu être atteint pour des filaments contenant 3% de graphite et le taux d'étirage reste élevé (TE = 4) avec un taux de charge de 5%.

Echantillon	Taux d'étirage maximal applicable
PP _{vierge}	4,5
C0G0	4,5
C1G0	4,5
C3G0	2,5
C5G0	2
C0G1	3,5
C0G3	4,5
C0G5	4

Tableau E.4 : Taux d'étirage maximal applicable lors du filage sur les multifilaments de PP chargés en C15A ou en graphite à différents taux.

II.4 - Propriétés mécaniques des filaments

Le comportement mécanique, en traction uniaxiale, des filaments unitaires issus du filage des mélanges PP/PPgMA/graphite est étudié afin de mettre en évidence l'influence de la charge. Le protocole de test employé est expliqué au Chapitre B, §.II.3.

Nous avons donc mesuré dans un premier temps les diamètres des filaments par analyse d'images. Aucune observation particulière n'a été relevée. Les filaments présentent tous des sections circulaires régulières et leurs répartitions de diamètres sont analogues et assimilables à une distribution gaussienne. Nous pouvons toutefois constater sur la **Figure E.10** une nette augmentation du diamètre moyen des filaments lorsque le graphite atteint un taux minimum de 3% en masse. Cette différence entre les filaments de référence (C0G0) et ces filaments chargés en graphite reste sensiblement la même, $\pm 5 \mu\text{m}$, pour tous les étirages.

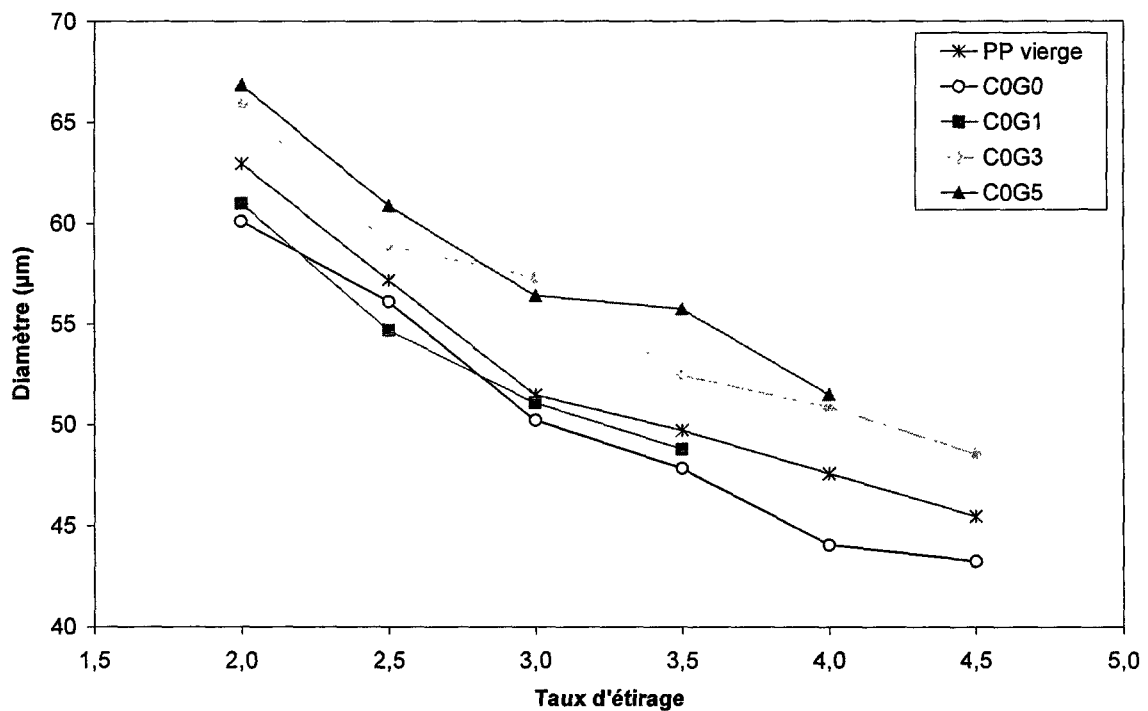


Figure E.10 : Diamètre moyen des filaments PP/PPgMA/graphite.

II.4.1 - Module d'Young

La **Figure E.11** présente les valeurs moyennes du module d'Young calculé à partir des courbes contrainte-déformation. Nous avons ajouté en encart dans la **Figure E.11**, des courbes montrant la tendance adoptée par le module d'Young en fonction du taux d'étirage. Ces courbes servent en particulier à guider l'œil du lecteur. Ainsi, en l'absence de graphite nous remarquons une évolution linéaire du module en fonction du taux d'étirage appliqué. En revanche, en présence de graphite, deux comportements distincts peuvent être remarqués. Jusqu'à un certain taux d'étirage ($TE \approx 2,5$ pour 1% de graphite et $TE \approx 3$ pour 3 et 5% de charge), le module des filaments stagne. Passé ce taux d'étirage, le module évolue de façon quasi linéaire.

Pour un taux pondéral de 1% de graphite, le module de Young des filaments reste dans la même gamme de valeurs que celui des filaments de référence (C0G0). Par contre pour des taux de charge supérieurs, mis à part pour un étirage de 2, les filaments chargés ont un module inférieur de 11 à 28% à celui des filaments C0G0 selon la teneur en graphite et l'étirage considéré.

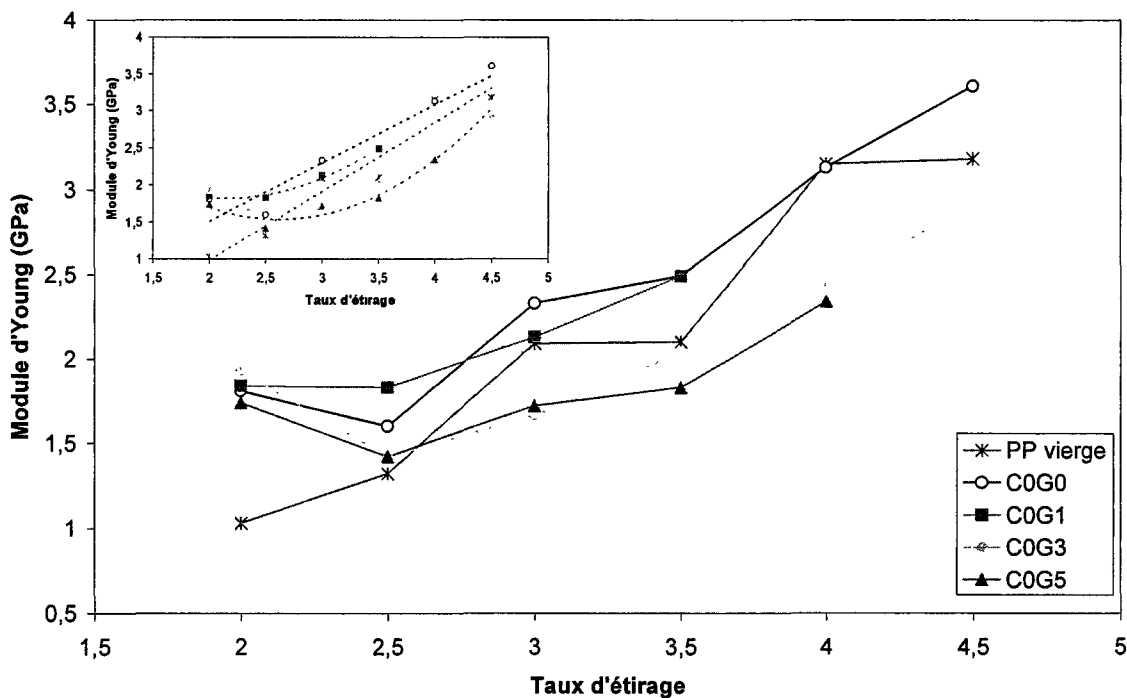


Figure E.11 : Module d'Young des monofilaments extraits des multifilaments PP/PPgMA/graphite, en fonction du taux d'étirage.

II.4.2 - Contrainte à la rupture

Sur la **Figure E.12** sont reportées les valeurs moyennes de la contrainte à la rupture pour chaque série de filaments en fonction du taux d'étirage appliqué. Il est à noter que deux populations se dégagent. Dans un premier ensemble, on peut regrouper les filaments de PP_{vierge}, les filaments C0G0 et C0G1. Le second groupe est constitué, quant à lui, des filaments C0G3 et C0G5. Cette répartition s'effectue en tenant compte de la contrainte à la rupture atteinte pour chaque filament à un étirage donné. Hormis cela, en laissant de côté ces différences de contrainte pouvant fluctuer de 15 à 32% entre les filaments de référence et les filaments contenant une quantité de graphite au moins égale à 3%, l'évolution de la contrainte à la rupture des filaments diffère peu. Cette dernière varie en effet quasi linéairement en fonction de l'étirage.

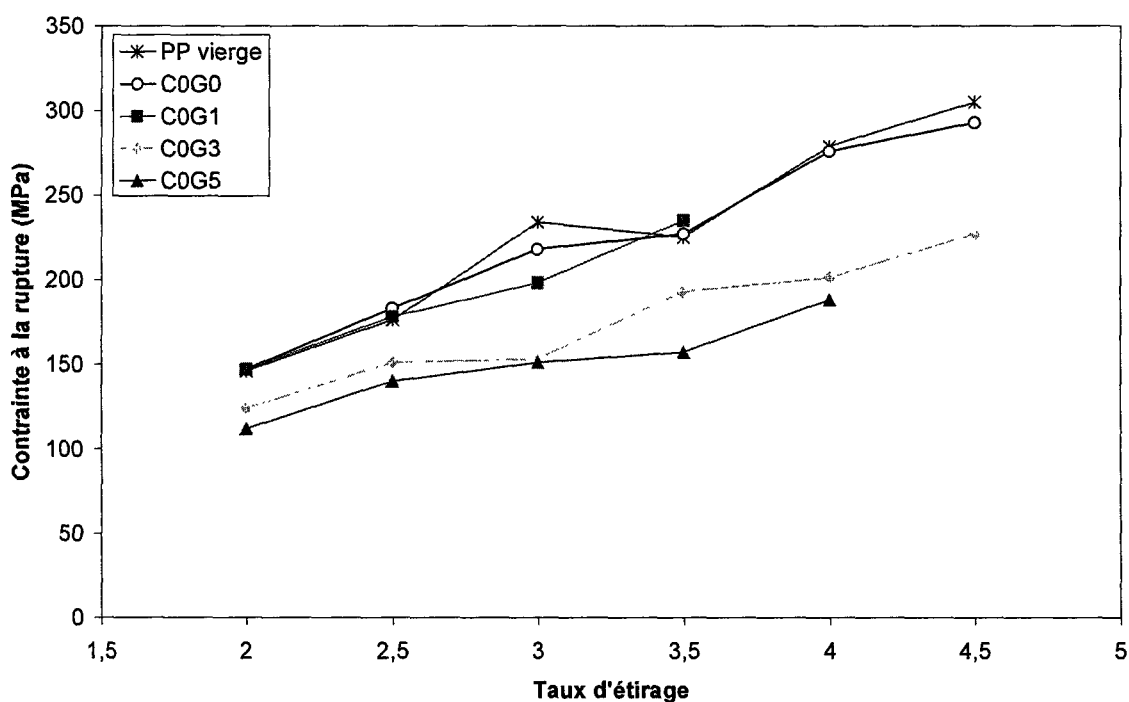


Figure E.12 : *Contrainte à la rupture des monofilaments extraits des multifilaments PP/PPgMA/graphite, en fonction du taux d'étirage.*

II.4.3 - Allongement à la rupture

Compte tenu des écarts types et après examen de la **Figure E.13**, nous pouvons affirmer que la présence de graphite permet de préserver l'allongement des filaments. En effet, quel que soit l'étirage considéré, les valeurs d'allongement sont très proches puisque pour chaque série, les écarts types, non représentés sur la figure, se chevauchent.

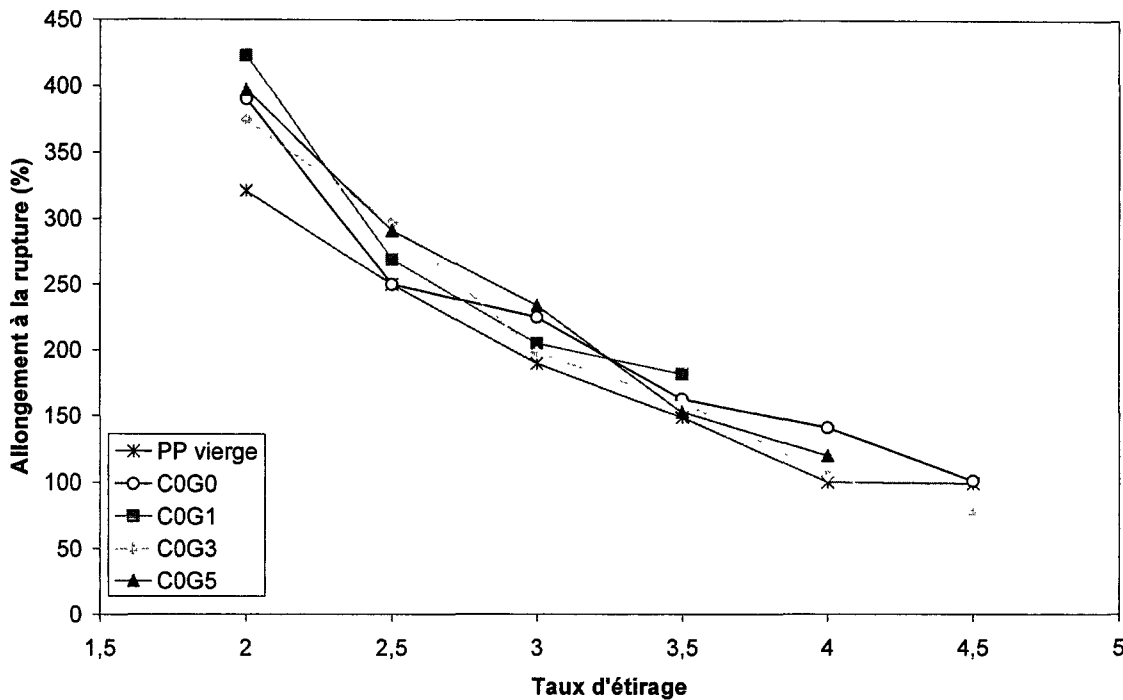


Figure E.13 : Allongement à la rupture des monofilaments extraits des multifilaments PP/PPgMA/graphite, en fonction du taux d'étirage.

II.4.4 - Conclusion

L'aptitude au filage du polypropylène n'est que peu ou pas réduite lors de l'ajout d'une quantité raisonnable de graphite. A contrario, l'addition d'argile avait eu pour effet de diminuer de façon conséquente l'étirage maximal applicable aux filaments. Cela explique pourquoi, mis à part pour un faible pourcentage de charge (~1%), les filaments étirés au maximum présentent un module supérieur en présence de graphite que d'argile (cf. **Tableau E.5**). En revanche, même en considérant les filaments chargés en graphite ayant la valeur la plus élevée en terme de module d'Young moyen (C0G3), ces derniers ont des propriétés mécaniques inférieures à celles déterminées pour les filaments exempts de charge. Plus précisément, les filaments PP/PPgMA/graphite montrent par rapport aux filaments de référence une diminution de leurs modules d'Young et de leurs contraintes à la rupture. Mais, dans le même temps, une

stabilisation de leurs allongements à la rupture est observée, voire pour les mélanges avec 1 et 5% de graphite une augmentation conséquente. Un tel comportement peut être assimilé à un effet plastifiant du graphite. En effet, un plastifiant est destiné à augmenter la souplesse [163]. Plus généralement, un plastifiant diminue le module d'Young, la contrainte à la rupture et améliore la ductilité d'un polymère. En revanche le terme généralement associé au graphite n'est pas celui de plastifiant mais celui de charge lubrifiante solide [164] bien que la théorie de la plastification s'appuie en partie sur la théorie de la lubrification [163].

Echantillon	Taux d'étirage maximal applicable	Diamètre (μm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP vierge	4,5	45,5 \pm 4,4	3,17 \pm 0,33	305 \pm 35	99 \pm 15
C0G0	4,5	43,3 \pm 4,5	3,61 \pm 0,47	293 \pm 28	101 \pm 24
C1G0	4,5	42,6 \pm 4,5	3,93 \pm 0,31	306 \pm 26	71 \pm 25
C3G0	2,5	53,4 \pm 12,0	1,64 \pm 0,23	145 \pm 19	190 \pm 40
C5G0	2	62,1 \pm 19,9	1,45 \pm 0,29	103 \pm 22	244 \pm 83
C0G1	3,5	48,8 \pm 5,1	2,49 \pm 0,29	235 \pm 25	182 \pm 28
C0G3	4,5	48,5 \pm 4,8	2,92 \pm 0,28	227 \pm 23	76 \pm 27
C0G5	4	51,5 \pm 4,6	2,34 \pm 0,25	188 \pm 18	120 \pm 20

Tableau E.5 : Propriétés mécaniques des filaments étirés au maximum contenant de l'argile ou du graphite.

II.5 - Propriétés thermiques des filaments

La Figure E.14 présente les taux de cristallinité déterminés par DSC pour les filaments PP/PPgMA/graphite mis en œuvre à différents étirages. L'augmentation du taux de cristallinité détectée lors de précédentes analyses DSC sur granulés (cf. Tableau E.3) semble moins évidente. Dans certains cas, une diminution de la cristallinité des filaments est même constatée en présence de graphite (C0G3) qui pourtant présente le module d'Young le plus élevé. Des résultats antagonistes entre l'effet nucléant du graphite et le taux de cristallinité des filaments ressortent donc de ces différentes observations. Cependant, il faut garder à l'esprit que le processus de cristallisation dans des analyses DSC ne relate pas directement le processus de cristallisation se produisant pendant la formation de fibres. Lors du filage, l'étape de cristallisation se réalise dans des conditions anisothermes complexes et avec des contraintes diverses. Dans de telles

conditions, la cristallisation dépend autant du taux de refroidissement que de l'orientation moléculaire résultant elle-même de la vitesse adoptée.

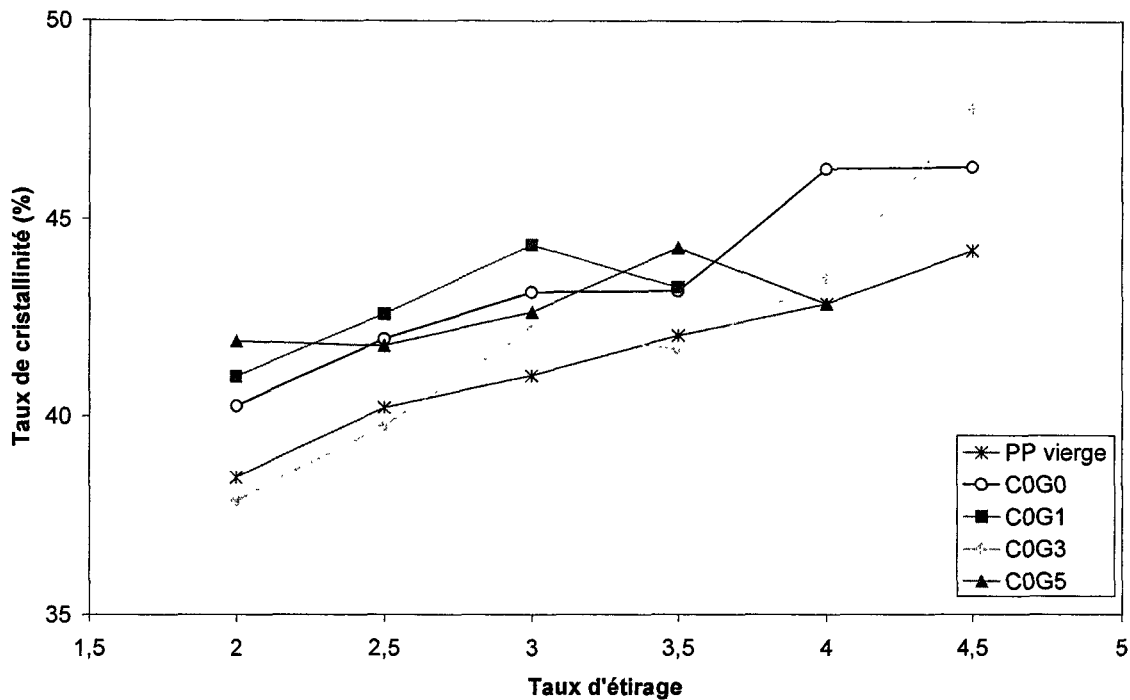


Figure E.14 : Taux de cristallinité des multifilaments PP/PPgMA/graphite, en fonction du taux d'étirage.

II.6 - Tenue au feu

Après le filage, les différents multifilaments produits ont été tricotés sur une machine rectiligne automatique (cf. **Chapitre B**) pour former des étoffes maillées dont nous avons caractérisé le comportement au feu par l'intermédiaire d'un calorimètre à cône (cf. **Chapitre B**). Les échantillons ont été placés sur un porte échantillon adapté à cet effet et soumis à un flux de chaleur de 35 kW/m².

La **Figure E.15** montre l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour divers tricots réalisés à partir de fils multifilaments PP, PP/PPgMA et PP/PPgMA/graphite.

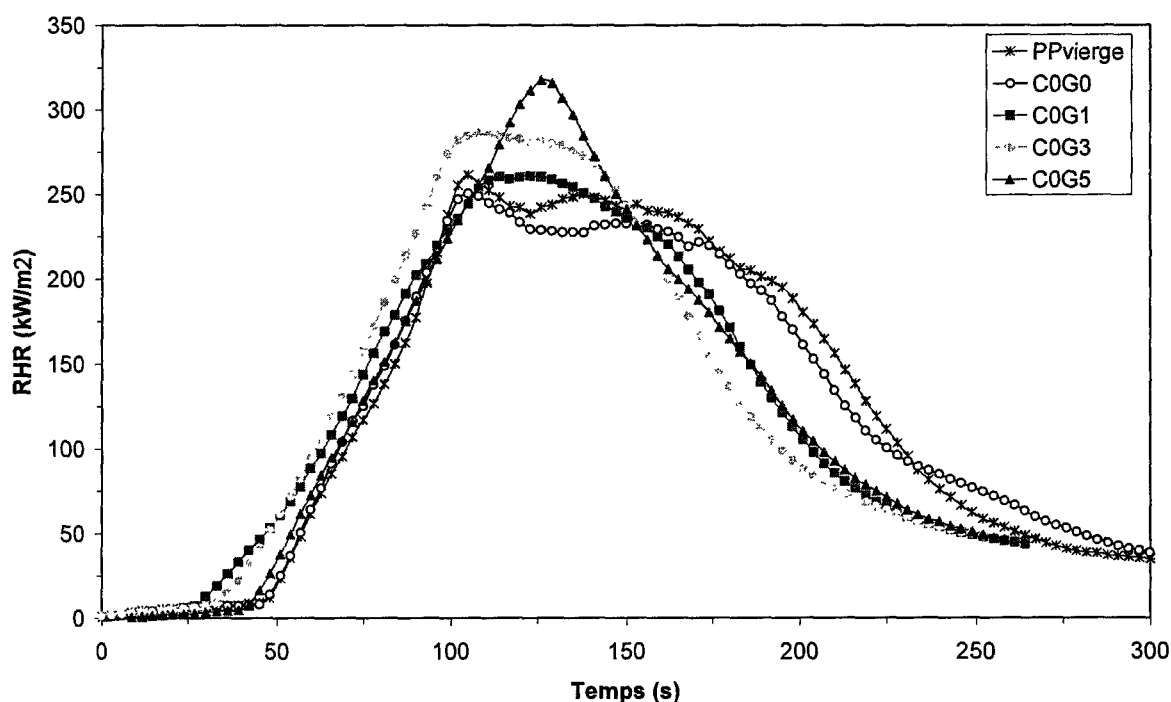


Figure E.15 : Courbes RHR des tricots réalisés à l'aide de fils multifilaments de PP, PP/PPgMA et PP/PPgMA/graphite (35 kW/m^2).

Il est à noter, en présence de graphite, un comportement relativement proche de celui constaté en présence d'argile. En effet, nous assistons dans les deux cas à une augmentation du pic de RHR des tricots chargés comparativement à celui du tricot témoin (C0G0). Cependant, à la différence des tricots contenant l'argile, où le maximum du pic de RHR était atteint pour le taux minimal de Cloisite®15A, ce dernier continue à croître lorsque le taux de graphite augmente. En effet, le maximum du pic de RHR augmente de 9, 19 et 39% par rapport à celui de la référence pour l'ajout de 1, 3 et 5% de graphite. En ce qui concerne le temps d'ignition, celui-ci est plus influencé par la présence de graphite que par celle d'argile. En effet, en présence d'argile, il s'établissait entre 50 et 58 secondes alors qu'en présence de graphite l'inflammation se produit entre 34 et 44 secondes.

Cette différence au niveau du temps d'ignition peut potentiellement s'expliquer par :

- des spectres d'absorption infrarouge du PP différents en présence des deux charges,
- des conductivités thermiques différentes.

Diverses références bibliographiques indiquent une conductivité thermique comprise entre 70 et 150 W/mK [165] ou entre 110 et 190 W/mK [22] pour le graphite et une conductivité thermique estimée à 3,5 W/mK pour une argile de type bentonite [166].

L'influence de la conductivité thermique sur le temps d'ignition semble toutefois moins plausible si l'on tient compte de l'explication donnée par *Kashiwagi et al.* [167]. En effet, les auteurs ont déterminé l'effet d'une augmentation de la conductivité thermique du PP sur son taux de perte de masse en fonction du temps (cf. **Figure E.16**). Ils ont alors montré deux tendances. Dans un premier temps, une augmentation de la conductivité thermique a pour conséquence de diminuer la perte de masse initiale. Dans un second temps, cet accroissement de conductivité thermique accélère la perte de masse totale. Les auteurs expliquent qu'une augmentation de la conductivité thermique permet tout d'abord de diffuser la chaleur de la surface vers l'intérieur de l'échantillon et ainsi de retarder l'inflammation, d'où l'augmentation du temps d'ignition. En revanche, au bout d'un certain temps, comme la face interne de l'échantillon est isolée thermiquement, la chaleur s'accumule et la température de l'échantillon augmente. L'échauffement total de l'échantillon est alors d'autant plus rapide que la conductivité thermique est élevée, d'où une perte de masse finale qui se produit plus tôt.

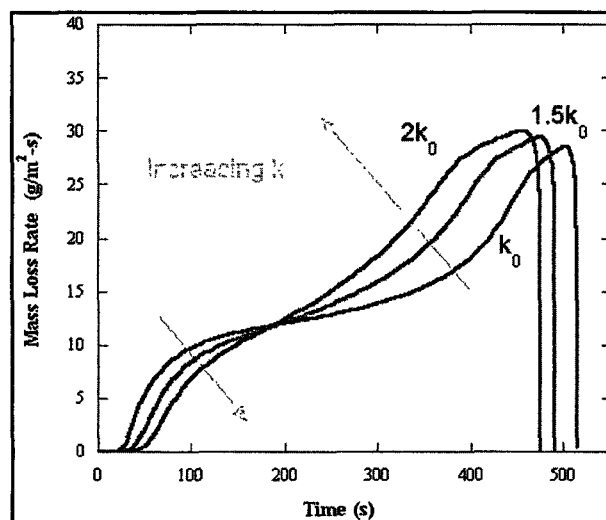


Figure E.16 : Taux de perte de masse du PP à 50 kW/m² sous azote [167].

De ce fait, en tenant compte des valeurs de conductivité thermique indiquées plus haut et de l'explication fournie par *Kashiwagi et al.*, le temps d'ignition devrait en toute logique augmenter lors de l'ajout de graphite. Or tel n'est pas le cas.

De la même manière que dans le **Chapitre C**, la chaleur totale dégagée des différents tricots en fonction du temps a pu être déterminée. Pour ne pas alourdir le manuscrit en graphique, nous indiquerons simplement qu'une diminution de 6 à 7 MJ/m² du THE est remarquée en présence de graphite.

De plus, toujours dans l'optique d'infirmier l'influence de la structure particulière des échantillons étudiés, nous avons mis en œuvre des plaques de 2 mm d'épaisseur à partir des formulations C0G0 et C0G5.

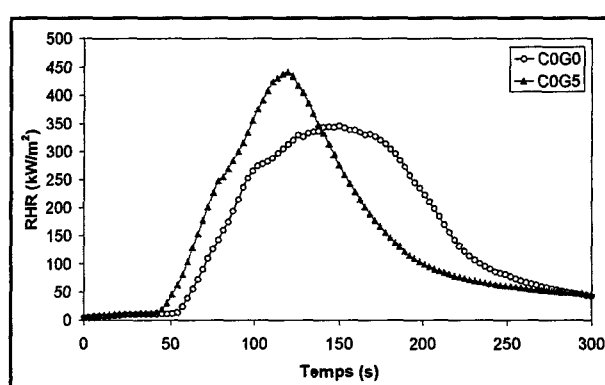


Figure E.17 : Courbes RHR de plaques mis en œuvre à partir des mélanges C0G0 et C0G5.

Les courbes RHR en fonction du temps (cf. **Figure E.17**) que nous avons obtenues sont du même ordre que celles tracées pour les tricots. Nous avons confirmé une diminution du temps d'ignition de 13 secondes et une augmentation du pic de RHR de 32% en présence de 5% en masse de graphite.

II.7 - Conclusion

Cette partie consacrée aux mélanges à base de PP et de graphite nous a permis de mettre en évidence l'effet nucléant des particules de graphite sur la cristallisation du PP ainsi que leur effet stabilisant au niveau de la dégradation thermique, sous air, du polymère, bien qu'inférieur à celui constaté avec la C15A seule.

Les mélanges ont ensuite pu être filés et nous avons obtenu des fils multifilaments étirés dans des conditions très proches de celles des multifilaments non chargés. L'étude des propriétés mécaniques en traction nous a permis de confirmer l'effet plastifiant du graphite que nous supposions du fait du caractère lubrifiant de cette charge. En dernier lieu, le comportement au

feu de tricots et de plaques à base de PP et de graphite a été caractérisé à l'aide d'un calorimètre à cône. Le même comportement atypique que nous avons rencontré en présence d'argile est ressorti de ces analyses, à savoir une augmentation du pic de RHR.

Compte tenu de la bonne filabilité du PP en présence de graphite, notre choix d'utiliser cette charge en lieu et place des nanotubes de carbone pour étudier un éventuel effet de synergie avec l'argile dans des filaments s'est trouvé conforté. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons donc choisi arbitrairement un taux massique de renfort de 5% et fait varier la proportion relative des deux charges. L'objectif sera d'étudier l'influence combinée des deux charges sur les propriétés du PP.

III - Les mélanges PP/Argile/Graphite

III.1 - Analyse de la morphologie

Les analyses MET révèlent une morphologie complexe des mélanges doublement chargés. La **Figure E.18** illustre parfaitement cela. Nous pouvons ainsi voir des paquets d'argile, de graphite ainsi que des feuilletts d'argile correctement dispersés.



1 µm

Figure E.18 : Images MET du mélange C2G3.

III.2 - Analyse des transitions thermiques

Le **Tableau E.6** regroupe les principales caractéristiques extraites des analyses DSC réalisées sur les mélanges doublement chargés. Les données relatives à la référence (C0G0) et aux mélanges contenant 5% d'argile (C5G0) et 5% de graphite (C0G5) sont également indiquées.

Echantillon	T _c (°C)	T _f (°C)	X _p (%)
C0G0	114,1	162,2	44,6
C0G5	125,5	164,2	49,2
C1G4	123,9	164,1	47,4
C2G3	122,9	163,8	47,4
C3G2	121,4	163,9	46,8
C4G1	119,7	164,8	43,3
C5G0	113,5	162,9	44,1

Tableau E.6 : Caractéristiques thermiques des échantillons PP/PPgMA/Argile/graphite.

La température de fusion varie peu quel que soit le mélange considéré. En revanche, la température de cristallisation et le taux de cristallinité sont influencés par la présence combinée des deux charges.

La température de cristallisation des mélanges est supérieure à celle de la référence quelle que soit la teneur en graphite. En revanche, on peut remarquer une diminution de T_c lorsque la quantité de graphite diminue et que dans le même temps celle d'argile augmente. Or, nous avons noté une quasi-invariance de T_c pour différents taux de graphite (T_c ≈ 125°C, cf. **Tableau E.3**). Il semble donc que cette diminution de T_c soit imputable à l'argile. En effet, nous avons par exemple une diminution de T_c de 3°C entre C0G3 (T_c = 125,9°C, cf. **Tableau C.6**) et C2G3 (T_c = 122,9°C, cf. **Tableau E.3**) contenant tous deux 3% de graphite et se différenciant uniquement par la présence d'argile. Il apparaît donc que l'argile retarde la cristallisation du PP dans certaines conditions. En conclusion, il semblerait que la cristallisation des mélanges doublement chargés soit gouvernée par deux effets antagonistes.

Des constatations sensiblement identiques peuvent être faites au niveau du taux de cristallinité dans la mesure où il était invariablement égal à celui de la référence en présence d'argile et 4 à 5% plus élevé pour toutes les teneurs en graphite étudiées.

III.3 - Analyse de la stabilité thermique

Sur la **Figure E.19** et la **Figure E.20** sont représentées la température à 10% de perte de masse ($T_{10\%}$) ainsi que la température maximale de dégradation (T_{max}) des différents mélanges en fonction du taux de charge total présent dans la matrice.

Sous air, (cf. **Figure E.19**), mis à part en présence combinée de 4% d'argile et de 1% de graphite, et plus particulièrement en début de dégradation, aucune formulation contenant à la fois de l'argile et du graphite ne présente une amélioration de la stabilité thermique vis-à-vis de la formulation « mono » chargée la plus stable (C5G0).

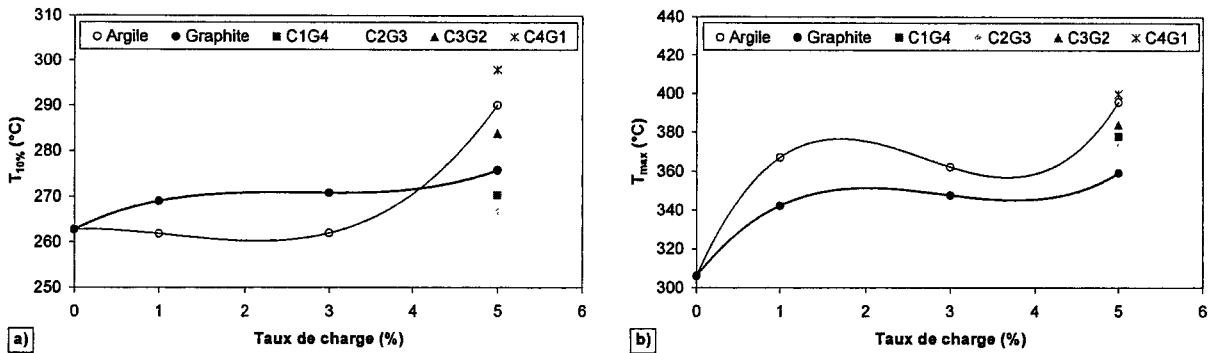


Figure E.19 : Températures, à 10% de perte de masse (a) et au maximum de dégradation (b), des mélanges à base de PP chargé en argile et/ou en graphite déterminées par ATG sous air à 10°C/min.

En atmosphère inerte (cf. **Figure E.20**), le constat est encore plus flagrant : aucune combinaison des deux charges n'apporte un surcroît de stabilisation thermique par rapport à l'effet d'une seule charge, en l'occurrence par rapport au graphite. Si l'on considère la température maximale de dégradation (cf. **Figure E.20, b**), l'effet néfaste de l'argile surpasse l'effet bénéfique du graphite et la stabilité thermique des mélanges chargés est inférieure à celle de la référence (C0G0).

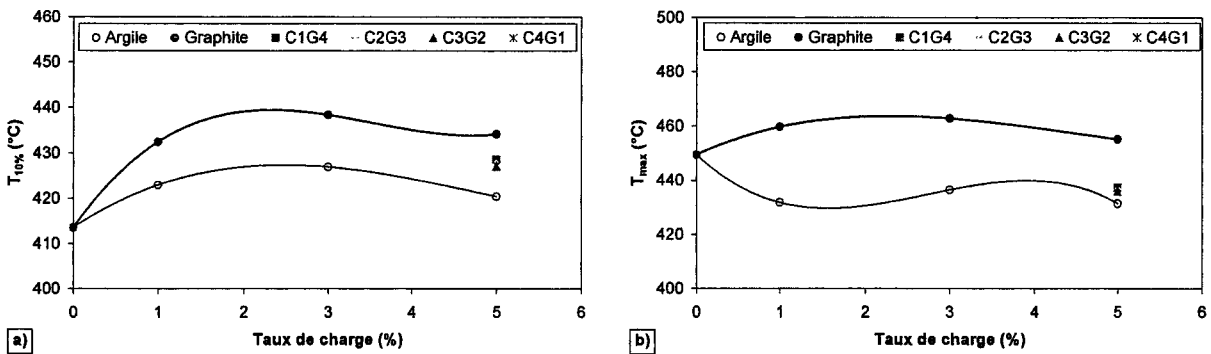


Figure E.20 : Températures, à 10% de perte de masse (a) et au maximum de dégradation (b), des mélanges à base de PP chargé en argile et/ou en graphite déterminées par ATG sous azote à 10°C/min.

III.4 - Aptitude au filage des mélanges doublement chargés

Les mélanges doublement chargés ont également été filés selon la même procédure que celle employée pour les mélanges contenant une seule charge. Des fils multifilaments avec un étirage maximal de 3,5 et de 2,5 ont pu respectivement être mis en œuvre à partir des formulations C1G4 et C2G3. En revanche, les mélanges C3G2 et C4G1 n'ont permis de produire que quelques mètres de fils avec un étirage de 2, en raison de nombreuses ruptures de filaments. Ce comportement avait d'ailleurs été rencontré lors du filage des nanocomposites contenant un taux d'argile excédant les 3% en masse. Il a été en outre impossible de tricoter ces filaments du fait de leurs faibles propriétés mécaniques.

En conclusion, en terme de process de filage, l'effet « lubrifiant » du graphite ne permet pas de surpasser l'effet préjudiciable occasionné par une concentration en argile trop importante.

III.5 - Propriétés mécaniques des filaments doublement chargés

Les trois figures suivantes donnent une représentation graphique des caractéristiques mécaniques des filaments de référence (C0G0) et des filaments de PP chargés en argile et/ou en graphite pour un taux de charge total de 5% en masse.

Sur la **Figure E.21**, nous remarquons que le module d'Young des filaments doublement chargés (C1G4) adopte globalement la même tendance que celle rencontrée pour les filaments contenant 5% de graphite (C0G5). Toutefois, une diminution de 15 à 22% selon l'étirage considéré est constatée, hormis pour un taux d'étirage égal à 3,5 où les modules sont identiques. Lorsque le ratio argile/graphite augmente (C2G3), le module d'Young diminue davantage. Cependant aucune tendance ne peut être dégagée du fait du faible étirage maximal applicable.

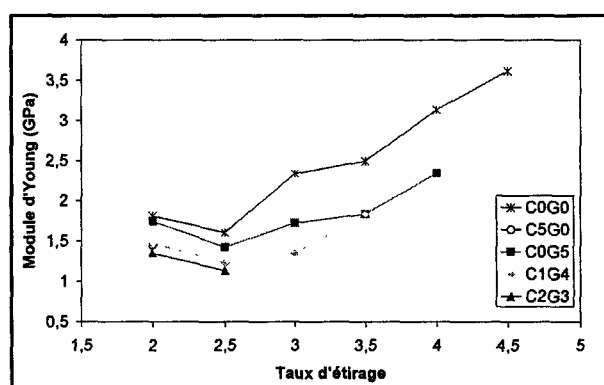


Figure E.21 : Module d'Young des monofilaments issus des multifilaments de référence (C0G0) et des filaments de PP chargés en argile et/ou en graphite pour un taux de charge total de 5% en masse.

En ce qui concerne la contrainte à la rupture (cf. **Figure E.22**) et compte tenu des écarts types, les filaments des mélanges doublement chargés se comportent comme les filaments dont la teneur en graphite est de 5%.

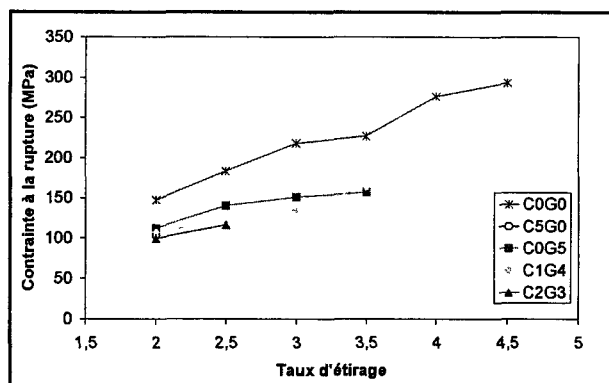


Figure E.22 : Contrainte à la rupture des monofilaments issus des multifilaments de référence (C0G0) et des filaments de PP chargés en argile et/ou en graphite pour un taux de charge total de 5% en masse

Pour finir, la présence d'argile annule l'effet bénéfique du graphite au niveau de l'allongement à la rupture (cf. **Figure E.23**). Cela est d'autant plus remarquable pour les faibles taux d'étirage ($E \leq 2,5$). Typiquement pour un étirage de 2, malgré la présence de graphite, l'ajout de 1% et 2% d'argile (C1G4 et C2G3) entraîne une diminution respective de l'allongement de 25 et 32% par rapport aux filaments de référence.

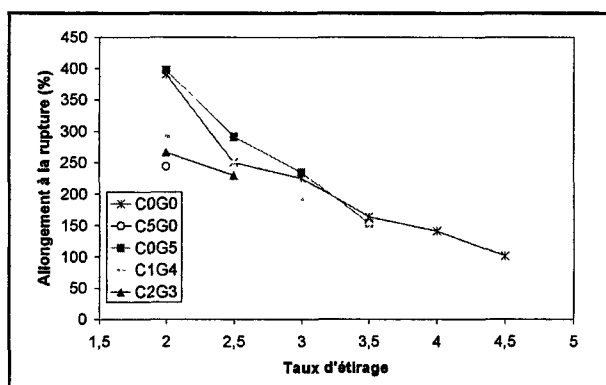


Figure E.23 : Allongement à la rupture des monofilaments issus des multifilaments de référence (C0G0) et des filaments de PP chargés en argile et/ou en graphite pour un taux de charge total de 5% en masse

III.6 - Tenue au feu

Les courbes d'évolution du débit calorifique en fonction du temps du tricot de référence et des tricots chargés en argile et/ou en graphite pour un taux de charge total de 5% en masse permettent d'extraire différents paramètres qui sont regroupés dans le **Tableau E.7**.

Echantillon	Temps d'ignition (s)	RHR (kW/m ²)	THE (MJ/m ²)
C0G0	48	241	40
C0G5	39	336	34
C1G4	36	283	35
C2G3	38	243	31
C5G0	50	289	33

Tableau E.7 : Paramètres mesurés au calorimètre à cône sur le tricot de référence (C0G0) et les tricots chargés en argile et/ou en graphite pour un taux de charge total de 5% en masse

L'inflammation des tricots contenant à la fois de l'argile et du graphite se produit plus rapidement que pour le tricot de référence. Les temps d'ignition sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés lors de la combustion des tricots contenant uniquement du graphite. Le graphite semble donc conditionner ce paramètre.

La présence simultanée des deux charges influence également le débit calorifique maximal. On assiste, en effet, à une diminution du pic de RHR des tricots doublement chargés par rapport à celui des tricots contenant soit de l'argile soit du graphite. En revanche, le débit calorifique maximal des tricots chargés en argile et en graphite (C1G4 et C2G3) est toujours supérieur à celui du tricot de référence (C0G0). Cela devient toutefois moins évident pour le tricot C2G3.

De plus, ce tricot a la valeur de THE (chaleur totale dégagée) la plus faible de tous les tricots testés.

Le fait de ne pas avoir pu mettre en œuvre les tricots C3G2 et C4G1, en raison d'une tenue mécanique des fils multifilaments trop faible, masque peut-être un effet positif de l'association de l'argile et du graphite. Nous avons donc réalisé des plaques en suivant le protocole indiqué au Chapitre B, §. I.4 pour nous en assurer.

Les courbes représentatives des analyses réalisées sur ces plaques au calorimètre à cône sont comparées sur la **Figure E.24**.

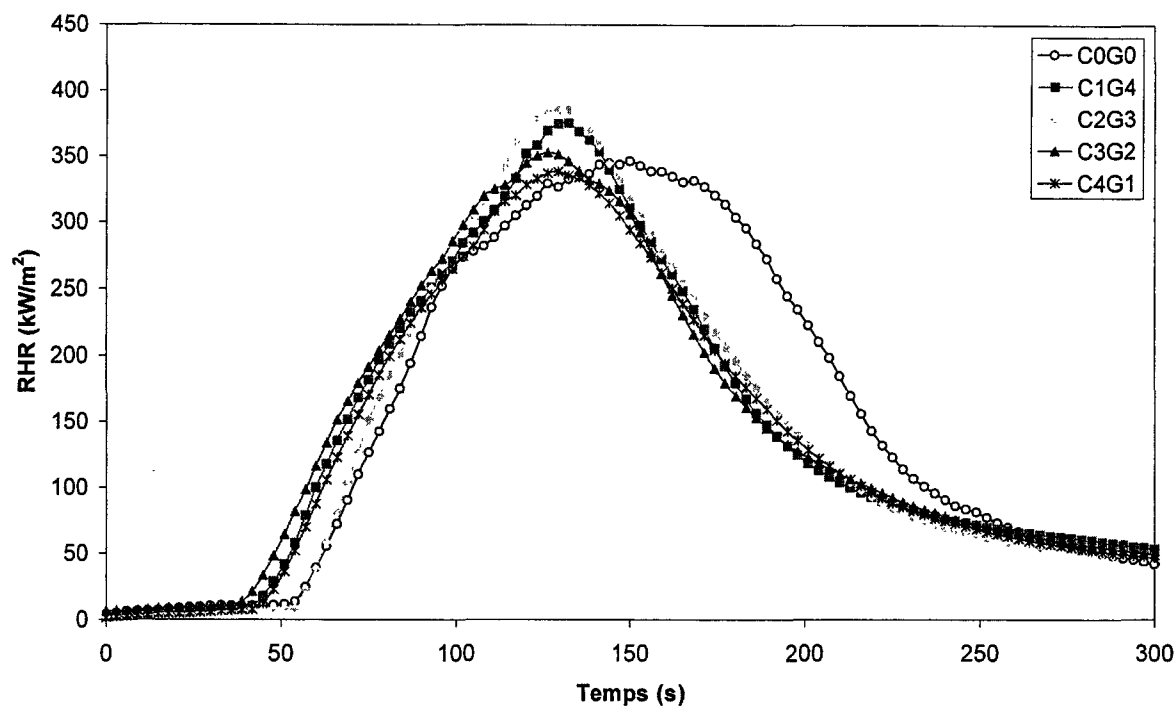


Figure E.24 : Courbes RHR de plaques mis en œuvre à partir du mélange de référence et des mélanges doublement chargés.

Les courbes RHR des plaques contenant à la fois de l'argile et du graphite conservent l'allure générale de celles obtenues lors des analyses au calorimètre à cône réalisées sur des plaques ou des tricots chargés en argile et/ou en graphite. En effet, dans tous les cas nous constatons une augmentation, ou au mieux (plaques C3G2 et C4G1) une équivalence, du débit calorifique maximal.

IV - Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier d'éventuels effets de synergie entre une argile et des particules de graphite en vue d'améliorer la stabilité thermique et la tenue au feu de fils multifilaments de polypropylène, tout en conservant leurs propriétés mécaniques.

Les propriétés thermiques et la dégradation du polypropylène contenant uniquement du graphite ont dans un premier temps été étudiées. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'effet nucléant de cette charge ainsi qu'une nette augmentation de la stabilité thermique ($\sim 50^{\circ}\text{C}$). Ces mélanges ont ensuite été filés, ce qui nous a permis d'étudier l'effet de l'incorporation de cette charge sur la filabilité du PP. Il a été possible de conserver des taux d'étirage élevés pour des taux de charge de 5% en masse, à la différence de ce qui avait été notée pour l'ajout d'argile seul. Toutefois, aucune amélioration des propriétés mécaniques n'est observable. Pour finir, des structures textiles ont été réalisées à partir des fils multifilaments et leur comportement au feu a été évalué au calorimètre à cône. Aucune diminution du débit calorifique maximal n'a été constatée, ce qui en soi n'est pas étonnant si l'on considère le type de graphite utilisé. En effet, nous avons employé un graphite synthétique non modifié alors que les améliorations de la tenue au feu des polymères notées dans la littérature l'ont été lors de l'ajout de graphite expansible. En revanche, l'augmentation du pic de RHR est plus difficilement explicable. Après avoir écarté l'influence possible de la structure (tricot-plaque) sur la tenue au feu, comme lors de l'ajout d'argile, seule la relative faible épaisseur des échantillons peut éventuellement expliquer ce comportement.

Un des points essentiels de ce chapitre étant la mise en lumière d'effets de synergie entre le graphite et l'argile, avec en point de mire l'amélioration de la stabilité thermique du PP, nous avons procédé à diverses analyses thermogravimétriques sur des systèmes à base de PP, d'argile et de graphite dont le taux de charge total est de 5% en masse. Elles ont ensuite été comparées à celles réalisées sur les mélanges chargés soit en argile soit en graphite. Malheureusement, les effets escomptés n'ont pas été au rendez-vous. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. En effet, les effets de synergie notés dans la partie bibliographique (cf. **Chapitre A**) ont été mis en évidence sur une matrice EVA renforcée à la fois en nanotubes de carbone et en argile. La différence de dégradation entre l'EVA et le PP peut être une raison. La seconde raison peut provenir de notre choix de remplacer les nanotubes de carbone par du graphite. En fin de compte, il est en effet possible que ce choix ne soit pas judicieux bien que le graphite, à la différence des nanotubes de carbone, n'entrave pas le processus de filage. La mise en œuvre des

fil multifilaments doublement chargés a toutefois été rendue plus délicate du fait de la présence de l'argile. Il a même été impossible de réaliser suffisamment de fil avec une quantité supérieure ou égale à 3% en masse de C15A. D'autre part, la faible tenue mécanique de ces fils a empêché la production de structures textiles. Uniquement des tricots chargés respectivement avec 1% de C15A et 4% de graphite ou 2% de C15A et 3% de graphite ont pu être évalués au calorimètre à cône. Pour palier à cela, nous avons également testé le comportement au feu, sur plaques, de tous les systèmes doublement chargés. L'ajout simultané des deux charges n'a pas provoqué la diminution souhaitée du pic de RHR. En revanche, la chaleur totale dégagée est inférieure à celle des échantillons de référence. Si l'on se réfère aux études menées sur les systèmes nanotubes de carbone/argile, la formation d'un réseau est sans doute la raison expliquant l'amélioration des propriétés feu. Or, il semble que la formation de ce réseau soit impossible en présence de graphite en raison de la différence de forme entre les nanotubes (géométrie fibrillaire) et le graphite (géométrie plaquettaire).

F - Influence de nanoparticules de managanèse sur les propriétés de retard au feu de multifilaments de polypropylène 200

I - Etat de l'art.....	202
I.1 - Les polymères et le feu.....	202
I.2 - Les oxydes de manganèse	207
II - Matériaux et mise en œuvre.....	213
II.1 - Matériaux	213
II.2 - Préparation des formulations.....	218
II.3 - Filage des formulations.....	218
III - Influence des nanoparticules de manganèse sur les propriétés mécaniques des multifilaments	219
III.1 - Propriétés mécaniques des multifilaments	219
III.2 - Taux de cristallinité des multifilaments	220
III.3 - Dispersion des charges	220
IV - Dégradation thermique du polypropylène chargé avec des nanoparticules de manganèse	223
IV.1 - Analyse thermogravimétrique	223
IV.2 - Analyse cinétique de la dégradation	225
IV.3 - Analyse des effluents gazeux	229
V - Tenue au feu des différentes formulations.....	231
VI - Conclusion.....	233

**Influence de nanoparticules
de manganèse sur les
propriétés de retard au feu de
multifilaments de
polypropylène.**

F – Influence de nanoparticules de manganèse sur les propriétés de retard au feu de multifilaments de polypropylène

Comme nous l'avons déjà mentionné dans ce manuscrit, les fibres de PP, sous formes continues et discontinues, tiennent une place particulière dans l'industrie textile en raison de leur importante versatilité. Leur emploi est toutefois limité du fait de leur manque de résistance à la flamme. En effet, le polypropylène brûle très rapidement sans conduire à une carbonisation. Cela en fait un matériau très combustible. Pour preuve son LOI est égal à 18,6 [168]. C'est pourquoi, les recherches menées en vue d'améliorer sa stabilité thermique sont si nombreuses. Parmi les moyens connus et utilisables à l'échelle industrielle, l'incorporation, en quantités relativement importantes, d'additifs retardateurs de flammes est très largement employée. Dans de telles conditions, le filage est cependant très délicat voire impossible.

Un certain nombre de publications relatant la réduction significative du pic de RHR, lors d'essais réalisés au calorimètre à cône sur des plaques de PP nanocomposites dont la quantité de charge est potentiellement compatible (< 10%) avec le process de filage, nous avaient laissé supposer que l'incorporation de nanoparticules, et plus particulièrement de nanoargiles, pouvait être une piste intéressante en vue de produire des multifilaments présentant une résistance à la flamme supérieure.

Bien que les résultats expérimentaux exposés dans les chapitres précédents nuancent cela, tant au niveau de la mise en œuvre des multifilaments que de la tenue au feu à proprement parler, le transfert de la « voie nano » au filage textile n'est pas totalement à abandonner. En effet, les nanoparticules sont innombrables et certaines ont déjà montré des potentialités intéressantes. Parmi celles-ci, les nanotubes de carbone sont sans conteste les nanocharges faisant actuellement l'objet du plus grand nombre de recherches. Toutefois, elles ne sont pas les seules charges à avoir le vent en poupe. En effet, la littérature relative au « feu » s'enrichit régulièrement d'études s'intéressant à la résistance à la flamme des polymères lors de l'adjonction de diverses nanoparticules telles que la silice, les POSS et autres composés à base de métaux.

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude du comportement au feu de structures textiles mises en œuvre à partir de fils de polypropylène contenant des nanoparticules d'oxydes de manganèse ou d'oxalate de manganèse fournies par un des partenaires du projet NENATEX. De plus, une attention particulière sera portée aux mesures de stabilité thermique pour tenter d'appréhender les mécanismes entrant en jeu durant la combustion du polymère.

I - Etat de l'art

I.1 - Les polymères et le feu

Les polymères, comme tous les produits organiques, sont inflammables lorsque les conditions nécessaires à leur combustion sont réunies. Ce processus de combustion est un processus complexe qui peut toutefois être assimilé à une réaction chimique exothermique d'oxydo-réduction se traduisant le plus souvent par l'apparition d'une flamme. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons exposer le principe général de la combustion des polymères ainsi que les voies utilisées, ou étudiées, actuellement pour la réduire, à défaut de l'empêcher totalement.

I.1.1 - Principe de la combustion

De manière générale, la combustion d'un matériau polymère va se dérouler suivant quatre étapes qui sont respectivement l'échauffement, la dégradation, l'inflammation et la propagation [169].

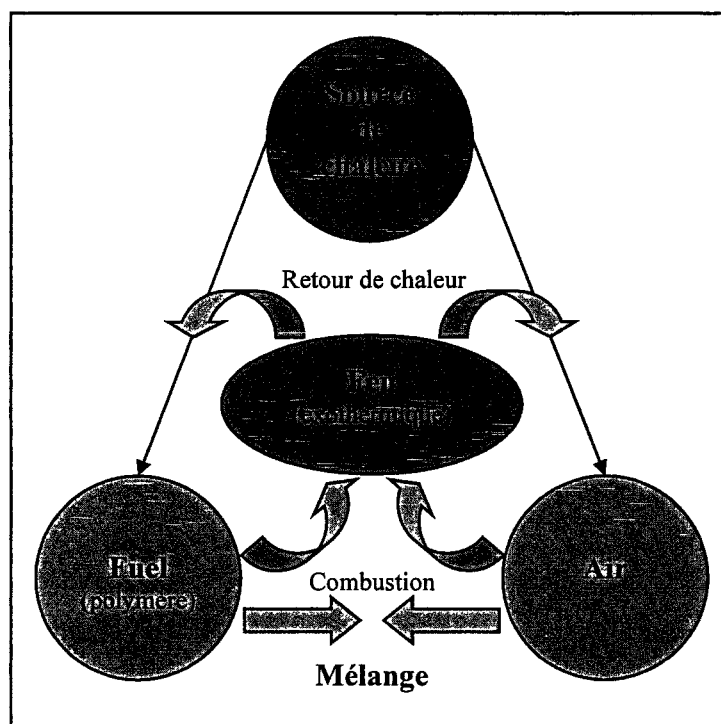


Figure F.1 : Triangle du feu.

Le matériau se trouvant à proximité d'une source extérieure de chaleur va, dans un premier temps, voir sa température augmentée, plus ou moins rapidement selon les caractéristiques propres du polymère et selon celles des divers additifs incorporés. A partir d'une température critique, les chaînes macromoléculaires vont se rompre. Les produits issus de cette dégradation vont dépendre à la fois de la nature du polymère et du gradient d'oxygène entourant ce dernier [170]. En effet, en absence d'oxygène, il y aura pyrolyse alors qu'il y aura dégradation oxydative en sa présence. Le mélange de l'air et des produits volatils issus de la dégradation va conduire ensuite à la formation d'une phase gazeuse inflammable. L'inflammation pourra alors être provoquée par une source extérieure ou résulter de l'exothermicité des réactions chimiques d'oxydation. La combustion sera maintenue tant qu'il y aura suffisamment d'énergie transférée au polymère pour entretenir sa décomposition et la libération de gaz combustibles. Le mécanisme de combustion est alors auto entretenu et fonctionne avec une boucle de rétroaction comme indiqué sur le triangle du feu (cf. **Figure F.1**). Pour finir, la combustion pourra se propager par des transferts de chaleur via des processus radiatifs, convectifs et conductifs.

I.1.2 - Voies d'ignifugation

Modifier un polymère pour le rendre intrinsèquement incombustible est sans doute utopique, ou du moins délicat. De ce constat est né le concept d'ignifugation qui consiste à améliorer la tenue au feu de tels matériaux en réduisant ou, éventuellement, en retardant leur combustion. Pour y parvenir, il faut jouer sur un ou plusieurs paramètres du triangle du feu (cf. **Figure F.1**): la source de chaleur, le combustible (fuel = polymère) ou le comburant (air). Divers mécanismes chimiques et/ou physiques, en phase gazeuse et/ou en phase condensée, peuvent être explorés, comme indiqué sur la **Figure F.2**.

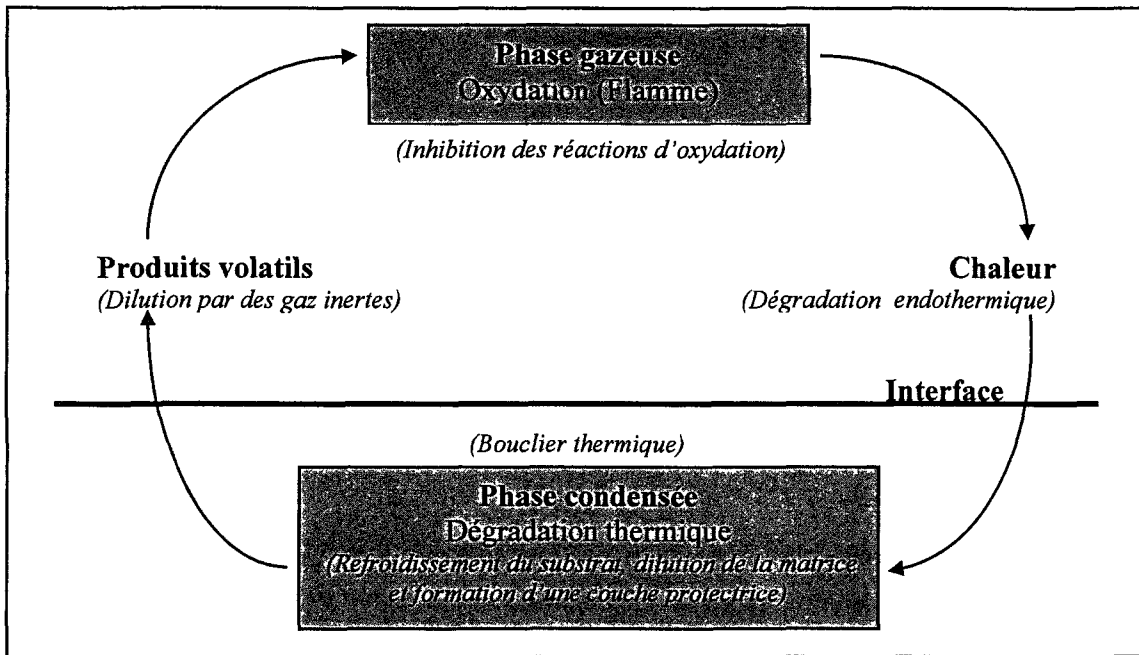


Figure F.2 : Mécanismes permettant d'améliorer la tenue au feu d'un polymère.

Les additifs retardateurs de flamme ajoutés à un polymère peuvent donc agir sur sa tenue au feu en empruntant ces différents modes d'action. Le Tableau F.1 présente d'ailleurs une liste non exhaustive d'agents ignifugeants, regroupés selon leur mode d'action.

Condensed phase	
Mode of action	Flame retardant
Endothermic degradation	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ , ...
Dilution	Inert fillers : talc, CaCO ₃ , ...
Thermal shield	Intumescent systems
Gas phase	
Mode of action	Flame retardant
Radical inhibition	Halogenated compounds, phosphorus species, Sb ₂ O ₃ /Halogenated compounds, ...
Dilution leading to the decrease of the flame temperature	Products may evolve : CO ₂ , H ₂ O, HX, ...

Tableau F.1 : Principaux agents ignifugeants et leur mode d'action [15].

Dans le cas du polypropylène, les principaux retardateurs de flamme sont des hydroxydes métalliques, des composants halogénés ou phosphorés, ou encore des formulations intumescentes.

Une présentation succincte en est faite ci-dessous [15] :

□ Les hydroxydes métalliques

L'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) sont les deux principaux composés employés dans cette famille d'additifs. Ils agissent à la fois en phase condensée et en phase gazeuse. En effet, lors de leur dégradation thermique, l'eau dégagée dilue les gaz issus de la dégradation du polymère et refroidit la flamme, tandis que le résidu constitué d'oxyde d'aluminium ou de magnésium constitue une barrière thermique à la surface du polymère.

La température de dégradation de l'hydroxyde d'aluminium étant comprise entre 180 et 240°C et celle de l'hydroxyde de magnésium entre 330 et 460°C, l'emploi de ce dernier additif est recommandé car la température de mise en œuvre du PP peut excéder 200°C.

Ces retardateurs de flamme ont toutefois un inconvénient majeur dans la mesure où une incorporation en grande quantité (40-65%) est indispensable pour obtenir les performances souhaitées. De telles quantités de charges sont inconcevables dans le domaine du filage.

□ Les composés halogénés

Les composés halogénés peuvent être de quatre types : iodés, fluorés, bromés et chlorés. Les deux derniers sont employés le plus souvent en raison de leur stabilité thermique et réactivité intermédiaires. En effet, pour agir sur la combustion du polymère, ces additifs doivent libérer des halogènes sous forme de radicaux ou d'halogénure à la température de décomposition du polymère tout en restant stable pendant sa mise en œuvre. Ces espèces ont pour effet principal de remplacer les radicaux OH^\bullet et H^\bullet très réactifs, responsables de la pérennité de la combustion. Des additifs complémentaires peuvent leur être adjoints pour accroître encore la tenue au feu des polymères. La littérature fait en particulier état d'un effet de synergie en présence d'oxyde d'antimoine.

Les composés halogénés sont très utilisés dans différents domaines. Toutefois, les quantités devant être incorporées au PP pour obtenir un classement V0 au test UL94, même en présence d'un agent de synergie, sont importantes, bien que dans une moindre mesure comparativement aux hydroxydes métalliques. Cette raison les rend en grande partie inexploitable dans la mise en œuvre de fibres textiles. De plus, les contraintes environnementales et la législation sont des raisons supplémentaires qui tendent à limiter leur emploi.

□ Les composés phosphorés

Les composés phosphorés représentent une troisième classe de retardateurs de flamme utilisables avec le PP. Cependant un taux de charge relativement élevé est requis pour obtenir un comportement au feu satisfaisant. De plus, la faible compatibilité entre la matrice et l'additif entraîne une diminution importante des propriétés mécaniques.

□ Les formulations intumescentes

De telles formulations se composent généralement d'une source acide, d'une source de carbone et d'un agent gonflant. Dans des conditions idéales, ces trois additifs interagissent ensemble pour former une structure expansée en surface du polymère qui le protège en ralentissant les transferts de masse et de chaleur entre la phase condensée et la phase gazeuse. A la différence de certains polymères tels que le PA-6, le PP ne peut pas être considéré comme une source de carbone.

A côté des retardateurs de flamme traditionnels, un certain nombre de recherches se sont intéressées ces dernières années à l'influence de nanoparticules sur la tenue au feu d'un polymère. Pour différentes raisons (historiques et autres), une grande partie des études s'est focalisée sur l'influence d'argiles de type montmorillonite. D'autres types de nanoparticules incluant des nanotubes de carbones [164], des nanoparticules d'oxydes métalliques (TiO_2 , Fe_2O_3 [171,172]), des HDL (hydroxydes doubles lamellaires) [173], des POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) [174] et bien d'autres ont également été incorporées à un polymère pour réaliser des formulations ignifugeantes. L'ensemble de ces études mentionne la nécessité de disperser les particules à l'échelle nanométrique pour conférer des propriétés retardatrices de flamme optimales au polymère. Suivant les particules employées, divers mécanismes sont avancés pour expliquer l'amélioration de la tenue au feu. Cependant, pour quasiment l'ensemble des particules, la création d'une couche céramique par accumulation de matière inorganique et la formation d'un char sont évoquées. L'amélioration du comportement au feu résulte alors d'une protection du substrat qui diminue les transferts de chaleur et de matière. Dans le cas particulier qui nous intéresse dans ce chapitre, à savoir l'effet de nanoparticules d'oxydes métalliques, d'autres mécanismes présumés ou avérés nous permettent d'espérer une amélioration de la tenue au feu du PP. Les oxydes métalliques ont la faculté d'adsorber de nombreuses espèces [175]. Ils peuvent donc potentiellement inhiber la flamme en adsorbant à leur surface des radicaux actifs HO^\bullet . Une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme des radicaux HOO^\bullet moins réactifs que les HO^\bullet initiaux [170]. Le second mécanisme envisageable est une

diminution locale de la teneur en oxygène par des mécanismes d'oxydo-réduction des oxydes. Le dernier angle d'attaque des oxydes se situe au niveau de leur influence sur la dégradation du polymère. En effet, ces derniers peuvent avoir une activité catalytique sur le charbonnement ou restreindre la mobilité moléculaire du polymère [171] modifiant ainsi le mécanisme de dégradation. Il est toutefois difficile de présager de l'influence des oxydes métalliques sur la dégradation des polymères tant le rôle des métaux ou composés métalliques sur la dégradation des polymères est compliqué et influencé par différents facteurs tels que la nature du polymère, le type de métal ou encore la valence du métal [176].

Le choix des nanoparticules étudiées dans ce chapitre s'est fait principalement en fonction de la société Marion Technologies, partenaire et fournisseur de charges du projet NENATEX. Deux types d'oxydes de manganèse et un oxalate de manganèse ont donc été testés dans la partie expérimentale. Au cours de nos recherches bibliographiques, nous n'avons malheureusement trouvé qu'une seule étude mentionnant l'emploi d'un oxyde de manganèse pour améliorer les propriétés de retard au feu d'un polymère [177]. Les auteurs l'ont introduit dans une matrice polyamide en complément de polyphosphate d'ammonium et ont alors montré une amélioration de la tenue au feu du PA-6 grâce à une vitrification (formation d'un verre de phosphate de manganèse).

I.2 - Les oxydes de manganèse

I.2.1 - Généralités

Le manganèse de symbole Mn est un élément chimique de numéro atomique 25, ce qui permet de le classer parmi les métaux de transition dans le tableau périodique des éléments. Selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), un élément de transition est un élément dont l'atome a une sous-couche *d* incomplète, ou bien qui peut donner naissance à un ou plusieurs cations à sous-couche *d* incomplète. Il se situe sur la première série d'éléments de transition allant du scandium ($Z = 21$) au cuivre ($Z = 29$). Sur la même rangée, on trouve le titane, le vanadium, le chrome, le fer, le cobalt et le nickel [178]. D'après la définition, le zinc n'est pas un élément de transition mais il arrive qu'il soit considéré comme tel.

La chimie du manganèse est dominée, comme celle de tous les éléments de transition par l'existence d'un grand nombre de degrés de valence auxquels correspondent en particulier de nombreux oxydes. Ces oxydes peuvent généralement passer d'un état à un autre très facilement car ils ont des chaleurs de formation très voisines [179].

La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures tunnels (tectomanganates) et les structures lamellaires (phyllomanganates) [180]. Dans un souci de cohérence de l'étude, nous avons souhaité travailler avec des phyllomanganates (structure lamellaire comme l'argile ou le graphite). Malheureusement, il a été impossible à notre partenaire de nous en fournir. Deux oxydes à structure compacte ont été utilisés : le Mn_2O_3 (bixbyite) et le MnO (manganosite).

Les matériaux à base d'oxydes de manganèse sont peu cher et ne présentent pas de contraintes environnementales. Ils sont utilisés entre autre pour catalyser la décomposition de l'ozone (O_3), du protoxyde d'azote (N_2O) ou l'oxydation du méthanol (CH_3OH) et du monoxyde de carbone (CO). Cette activité importante des oxydes de manganèse est attribuée à leurs propriétés redox et à leur capacité à stocker de l'oxygène. L'adsorption et la désorption d'oxygène sont dues au fait que l'oxyde de manganèse se présente sous plusieurs états d'oxydation [181]. C'est d'ailleurs cette propriété d'adsorption de l'oxygène qui nous a amenés à nous intéresser aux oxydes de manganèse. Il faut toutefois garder à l'esprit que les réactions d'oxydo-réductions répondent à des considérations thermodynamiques.

I.2.2 - Thermodynamique des réactions d'oxydo-réductions

Les réactions d'oxydo-réductions reposent sur des considérations thermodynamiques. Ainsi, si l'on considère la réaction d'oxydation d'un métal par un gaz oxydant tel l'oxygène :



La variation d'enthalpie libre standard $\Delta_f G^\circ(T)$ de cette réaction peut s'écrire :

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) - T\Delta_f S^\circ(T) \quad \text{Équation F.2}$$

où $\Delta_f H^\circ(T)$ et $\Delta_f S^\circ(T)$ désignent respectivement la variation d'enthalpie et d'entropie standard de la réaction.

En appliquant l'approximation dite d'Ellingham, c'est-à-dire lorsque l'on néglige la variation avec la température de l'enthalpie et de l'entropie standard de la réaction, l'Équation F.2 peut se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T_0) - T \Delta_f S^\circ(T_0) \quad \text{Équation F.3}$$

La variation d'enthalpie libre peut également s'exprimer de la façon suivante :

$$\Delta_f G(T) = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{Équation F.4}$$

où ν_i sont les coefficients stoechiométriques et μ_i les potentiels chimiques exprimables en fonction des activités a_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Équation F.5}$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé, on peut donc écrire :

$$\Delta_f G(T) = \Delta_f G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{a_{M_a O_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} a_{O_2}} \right) = \Delta_f G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right) = 0 \quad \text{Équation F.6}$$

avec : $a_{M_a O_b} = a_M = 1$ car les phases $M_a O_b$ et M sont des corps purs à l'état condensé

$$a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \quad \text{où } P_{O_2} \text{ est la pression partielle d'oxygène et } P^\circ \text{ la pression totale}$$

A partir de l'Équation F.3 et de l'Équation F.6, on obtient :

$$\Delta_f G^\circ(T) = RT \ln(P_{O_2}) = \Delta_f H^\circ(T_0) - T \Delta_f S^\circ(T_0) \quad \text{Équation F.7}$$

Cette équation permet donc de tracer une droite dans un diagramme nommé diagramme d'Ellingham où sont portées en abscisse les températures et en ordonnée les valeurs de $\Delta_f G^\circ(T)$ ou de $RT \ln(P_{O_2})$. Cette droite délimite le domaine d'existence de $M(s)$ et de $M_a O_b(s)$.

On trouve ces diagrammes pour les oxydes (cf. Figure F.3), les sulfures, les chlorures, les nitrures, les carbures, etc [182].

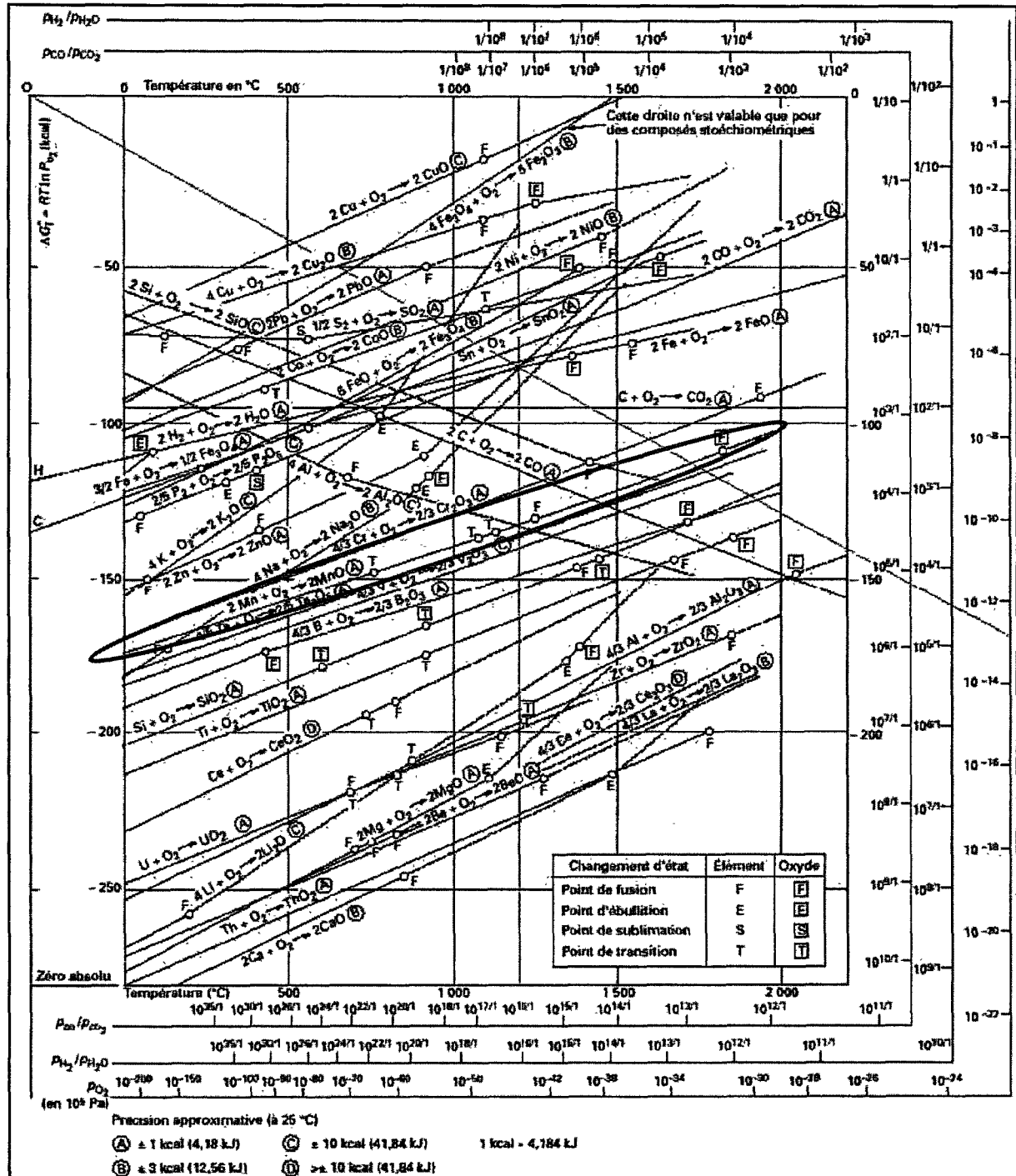


Figure F.3 : Diagramme d'Ellingham pour les oxydes métalliques (d'après [182]).

Sur la **Figure F.3**, on trouve une droite relative à la réaction $2\text{Mn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}$ permettant d'obtenir la pression d'oxygène P_{O_2} en équilibre entre le métal et le dioxyde. Cependant, étant donnée l'existence d'intermédiaires (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) entre ces deux phases, il vaut mieux considérer les réactions successives. Il est alors possible de tracer un diagramme d'Ellingham pour ces différents oxydes dans lequel on porte les équilibres entre le métal et les oxydes et les oxydes entre eux [183].

Pour déterminer les domaines de stabilité des principaux oxydes de manganèse, nous avons donc entrepris la création d'un tel diagramme en considérant les réactions suivantes :



Nous avons volontairement limité le tracé de notre graphique au domaine de température auquel les ATG seront réalisées. Nous pouvons donc déduire d'après la **Figure F.4** les domaines de stabilités des différents oxydes de manganèse sous une pression d'oxygène déterminée.

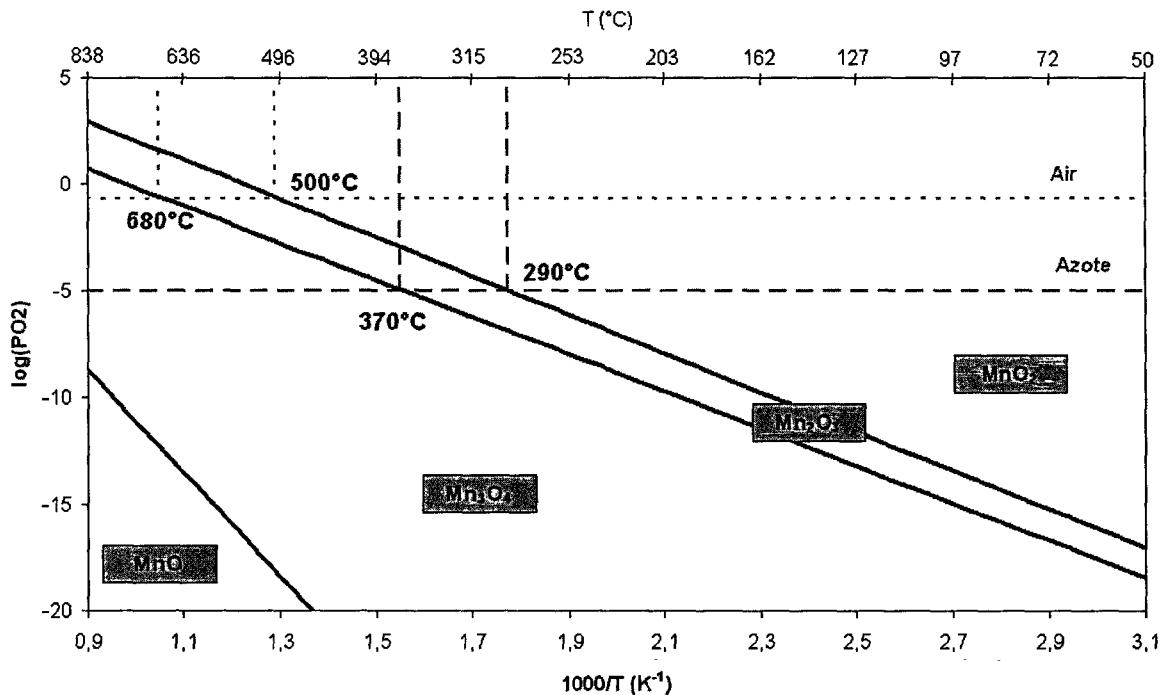


Figure F.4 : Diagramme de stabilité des oxydes de manganèse en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène.

Ainsi, sous air ($P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$), en traçant la droite $\log(P_{O_2}) = \log(0,21) = -0,68$ et en déterminant son intersection avec la droite séparant le couple MnO_2/Mn_2O_3 , on peut déterminer la température à partir de laquelle MnO_2 est réduit en Mn_2O_3 ($T \approx 500^\circ\text{C}$). Selon notre graphique, la réduction de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 se produit à 680°C .

On peut déterminer de la même manière la température à laquelle MnO_2 est réduit en Mn_2O_3 et Mn_2O_3 en Mn_3O_4 , sous azote. En admettant que l'azote industriel contienne toujours des traces d'oxygène, d'où $P_{O_2} = 10^{-5} \text{ atm}$ [184], MnO_2 est réduit en Mn_2O_3 au-dessus de 290°C et Mn_2O_3 en Mn_3O_4 au dessus de 370°C .

Des diagrammes sensiblement différents de celui que nous avons construit peuvent exister en fonction des valeurs d'enthalpie et d'entropie utilisées pour réaliser les calculs. *Fritsch et al.* en donnent d'ailleurs une illustration [185]:

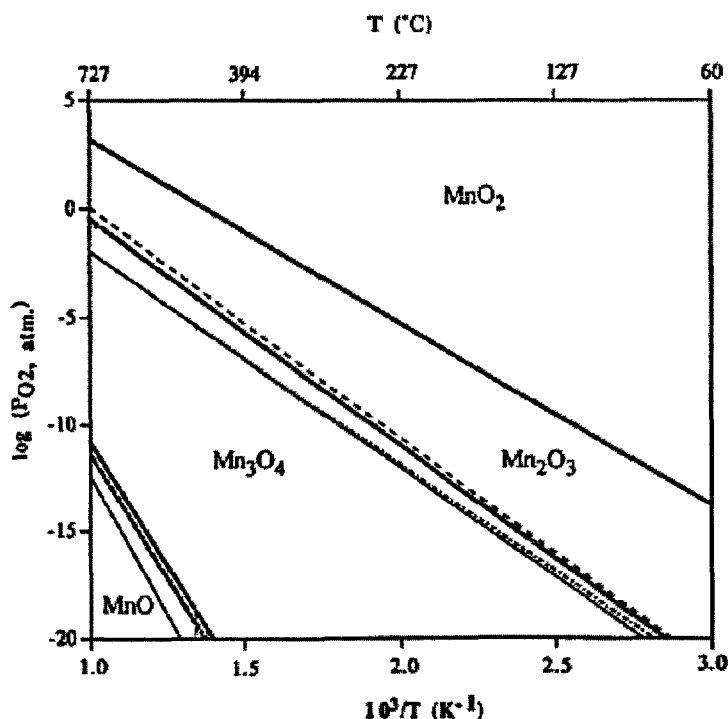


Figure F.5 : Diagramme de stabilité des oxydes de manganèse en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène (les différentes droites représentent les limites proposées par différents auteurs) [185].

Il faut toutefois préciser que d'autres facteurs sont susceptibles de modifier les domaines de transition des oxydes: des considérations cinétiques et la taille des oxydes [186].

II - Matériaux et mise en œuvre

II.1 - Matériaux

II.1.1 - Le polypropylène

Le polypropylène utilisé pour mettre en œuvre les différentes formulations étudiées dans ce chapitre est de nouveau le polypropylène commercialisé par la société Dow Chemical (DOW H777-25R) dont les principales caractéristiques ont été données au Chapitre C, §.I.1.1.1.

II.1.2 - Les nanoparticules

Trois charges à base de manganèse nous ont été fournies par la société Marion Technologies : deux oxydes : MnO et Mn₂O₃ et un oxalate MnC₂O₄. Nous ne disposons malheureusement que de très peu d'informations au sujet de ces produits. Etant donnés les moyens d'analyse à notre disposition, nous allons nous concentrer principalement sur l'étude de leur comportement thermique par ATG. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la suite de ce paragraphe, en commençant par les oxydes de manganèse.

II.1.2.1 - Les oxydes de manganèse

Pour déterminer les caractéristiques thermiques des deux oxydes, nous avons procédé à des analyses thermogravimétriques sous un flux d'air ou d'azote en appliquant une rampe de température de 10°C/min. Les courbes issues de ces analyses sont présentées sur la **Figure F.6**.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que, sous atmosphère inerte, le MnO et le Mn₂O₃ exhibent un comportement relativement similaire dans le domaine de dégradation du polypropylène (~300-500°C). Une perte de masse d'environ 1% est en effet constatée. Il existe cependant une différence entre la perte de masse des deux oxydes à 800°C. Dans le cas du MnO, cette dernière s'établit à 2,1% alors qu'elle est d'environ 5% pour le Mn₂O₃.

Sous air, les deux oxydes présentent des comportements différents. Dans le cas du MnO, on peut remarquer que l'oxyde est thermiquement stable jusqu'à 250°C. Au-delà, un gain de masse est constaté, gain qui s'établit à 9,6% à 800°C. Mn₂O₃ présente quant à lui une légère perte de masse de 1,2% à 800°C.

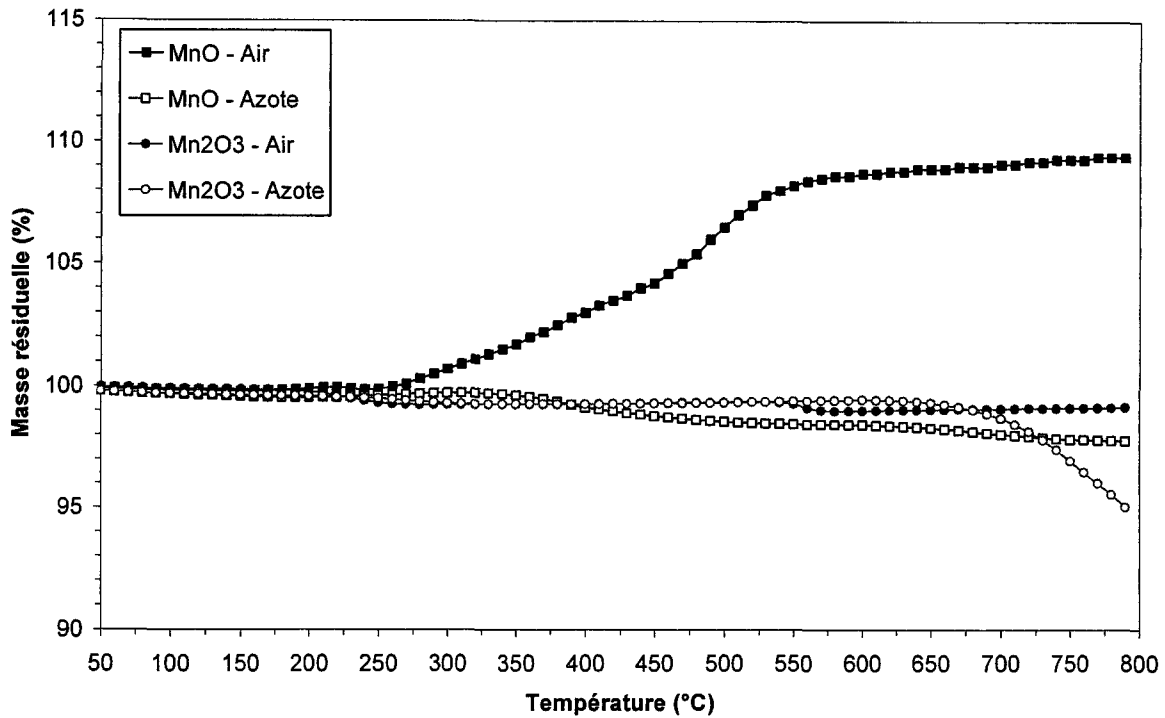


Figure F.6 : Courbes thermogravimétriques de MnO et Mn₂O₃ sous un flux d'air et d'azote (10°C/min).

□ Sous azote

Etant données les conditions de température et de pression en oxygène, la perte de masse de MnO à 800°C (2,1%), en atmosphère inerte, ne peut pas être expliquée par une réduction de MnO en Mn. La présence d'impuretés ou la précision de la balance reste toutefois envisageable.

En revanche, sous azote, la perte de masse de Mn₂O₃ peut s'expliquer par une réduction thermique conduisant à la formation de Mn₃O₄ selon l'Équation F.11.



A partir de cette équation et des masses molaires trouvées dans le tableau périodique des éléments pour le manganèse et l'oxygène ($M_{Mn} = 55 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$), nous avons calculé une perte de masse théorique d'environ 3,4% correspond au dégagement de O₂ (cf. Équation F.12).

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{\left(\frac{1}{2} \times M_{O_2}\right)}{\left(3 \times M_{Mn_2O_3}\right)} \times 100 = \frac{\left(\frac{1}{2} \times 2 \times M_O\right)}{\left(3 \times (2 \times M_{Mn} + 3 \times M_O)\right)} \times 100 \quad \text{Équation F.12}$$

Plusieurs raisons sont à même d'expliquer la différence entre la perte de masse théorique de Mn_2O_3 (3,4%) et la perte de masse effective (5%). On peut supposer en premier lieu qu'elle provient d'un défaut de précision de la balance. Dans un deuxième temps, on peut penser que notre produit testé n'est pas parfaitement pur et que des impuretés se dégradent entraînant une augmentation de perte de masse par rapport à celle prévisible. En dernier lieu, on peut imaginer que Mn_2O_3 poursuit en partie sa réduction en MnO . Cette dernière hypothèse nous semble toutefois peu plausible étant donné les domaines de stabilité des oxydes représentés sur la **Figure F.4** et la **Figure F.5**.

En considérant la perte de masse mesurée pour MnO (2,1%), on peut raisonnablement trancher pour la présence d'impuretés pour expliquer la différence entre la perte de masse théorique et effective de Mn_2O_3

$$(\text{Perte de masse effective [5\%]} \approx \text{Perte de masse théorique [3,4\%]} + \text{Impuretés [2,1\%]})$$

□ Sous air

Concernant la prise de masse de MnO (9,6%), à 800°C sous air, nous supposons qu'il s'est oxydé formant un oxyde ayant un nombre d'oxydation supérieur. À partir des masses molaires du manganèse et de l'oxygène, nous avons pu calculer la prise de masse théorique des différents oxydes lors d'une oxydation. Les variations de masse entre chaque réaction sont indiquées sur la **Figure F.7**.

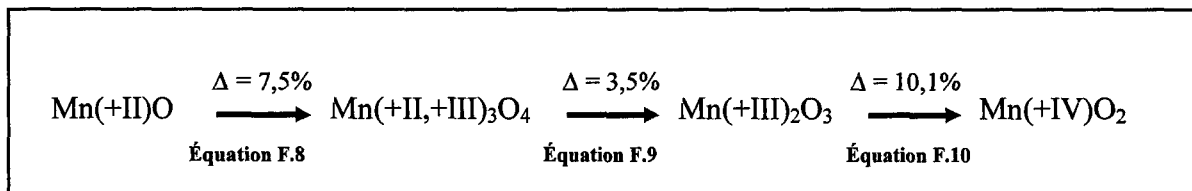


Figure F.7 : Variation de masse entre les oxydes de manganèse entre les différents états d'oxydation.

D'après les gains théoriques calculés, nous supposons que le résidu à 800°C se compose donc d'un mélange de Mn_2O_3 et de Mn_3O_4 .

Pour le Mn_2O_3 , nous supposons que la quantité d'oxygène dans l'atmosphère d'étude ne permet pas de prévenir une décomposition de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 , ce qui explique la légère perte de masse constatée (1,2%). Cette hypothèse s'appuie sur des ATG réalisées en atmosphère d' O_2 pur par Zaki *et al.* sur divers oxydes de manganèse [187] (cf. Figure F.8).

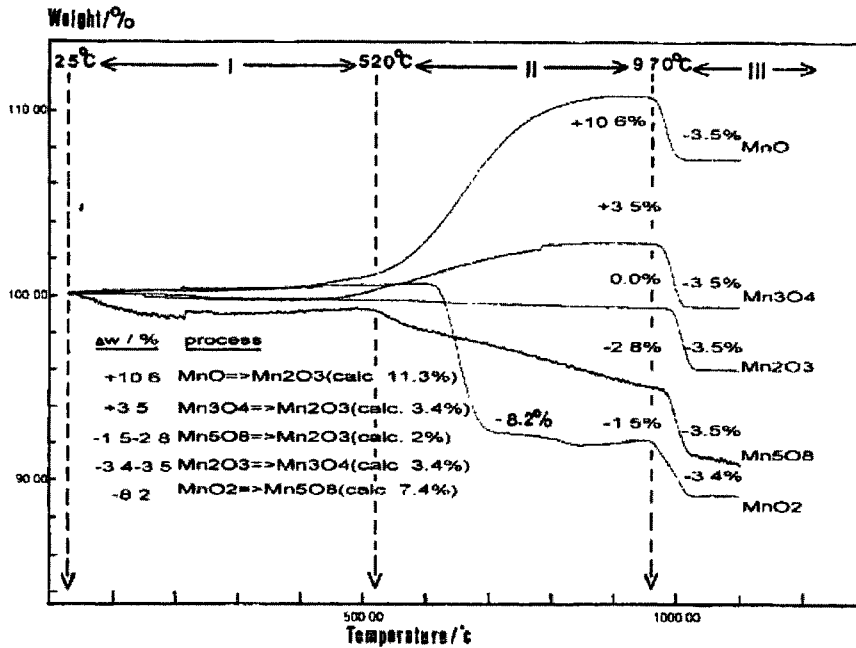
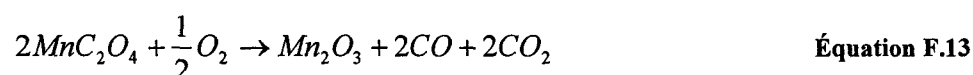


Figure F.8 : Courbes thermogravimétriques de divers oxydes de manganèse sous un flux d' O_2 pur à 30 ml/min ($10^\circ C/min$) [187].

II.1.2.2 - L'oxalate de manganèse

Les courbes des analyses thermogravimétriques de l'oxalate de manganèse (MnC_2O_4), réalisées sous un flux d'air ou d'azote, sont présentées sur la Figure F.9. Pour les deux atmosphères d'étude, nous remarquons deux étapes de dégradation principales.

Sous atmosphère oxydante, la première étape se produit entre 80 et 150°C que nous attribuons à une déshydratation. Nous supposons qu'il s'agit simplement d'une perte d'eau adsorbée et que notre oxalate de manganèse est sous forme anhydre. En effet, la perte de masse expérimentale (5,5%) est bien plus faible que celle que nous devrions rencontrer dans le cas d'un oxalate de manganèse dihydraté ($MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $\Delta = 20,1\%$) ou trihydraté ($MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$, $\Delta = 27,4\%$) [188]. La seconde perte de masse est de 42,5%. Cette valeur est en quasi parfaite conformité avec la valeur théorique calculée ($\Delta = 44,7\%$) pour la formation de Mn_2O_3 selon l'Équation F.13.



Sous atmosphère inerte, la première perte de masse est de 4,9%. Elle est légèrement inférieure à celle déterminée sous air mais a lieu dans le même domaine de températures, ce qui tend à confirmer une déshydratation. La seconde étape de dégradation débute au dessus de 300°C sous azote. La perte de masse entre 300 et 800°C est alors de 48,1%, ce qui est légèrement plus faible que la valeur supposée ($\Delta = 50,3\%$) dans le cas de la décomposition de MnC_2O_4 en MnO [189].

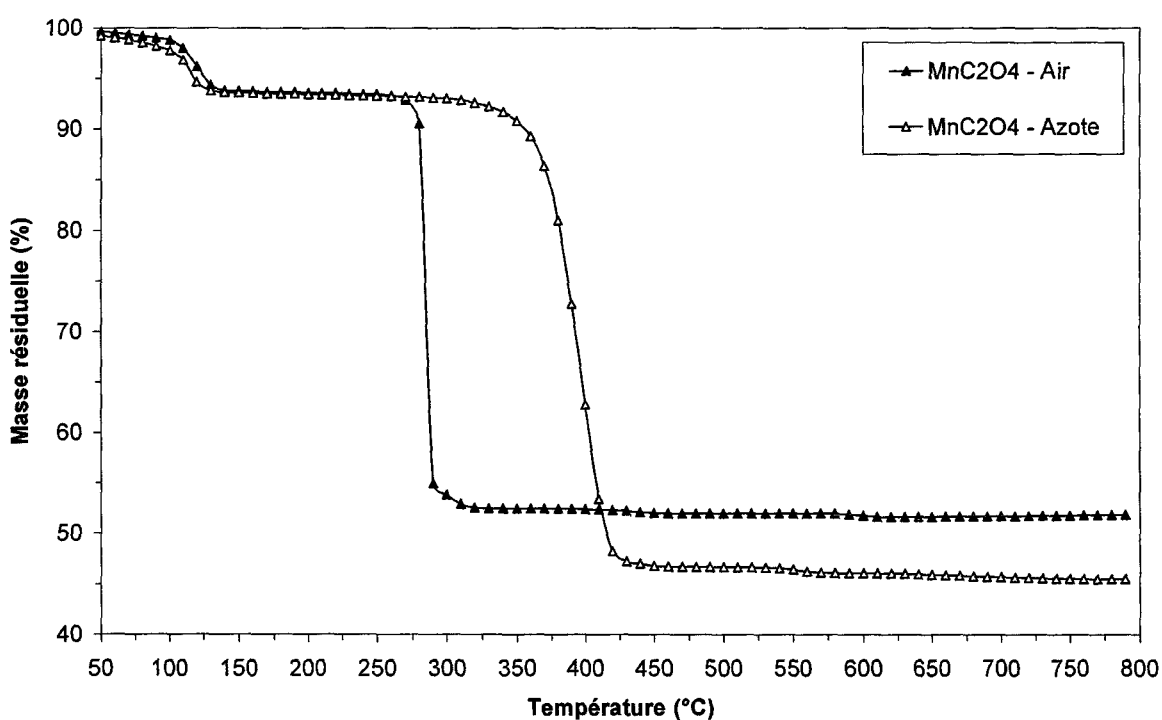


Figure F.9 : Courbes thermogravimétriques de MnC_2O_4 sous un flux d'air et d'azote ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

II.2 - Préparation des formulations

Les différentes formulations se composent en masse de 90% de PP et de 10% de nanoparticules. Elles ont été préparées en voie fondue en utilisant un procédé conventionnel d'extrusion des polymères. Le PP, sous forme de granulés, ainsi que les nanoparticules, sous forme de poudre, ont été mélangés en utilisant l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 présentée au §. I.1, Chapitre B. Les températures des cinq zones de chauffe ont été fixées respectivement à 110, 170, 200, 200 et 200°C. La vitesse de rotation des vis a quant à elle été maintenue à 300 tours par minute. Le jonc récupéré en sortie de filière est ensuite mis sous forme de granulés pour être analysé ou pour être filé.

II.3 - Filage des formulations

Trois formulations ont donc été mises en œuvre afin de produire des multifilaments :

- PP + 10% MnO
- PP + 10% Mn₂O₃
- PP + 10% MnC₂O₄

Ces différentes formulations ainsi que du PP vierge, n'ayant subi aucune extrusion préalable, ont de nouveau été filés sur la machine de filage Spinboy I Busschaert Engineering (cf. Chapitre B, §.I.2). Le même profil de température que celui adopté au **Chapitre C** et au **Chapitre E** a été choisi (de 180 à 230°C) pour la monovis d'extrusion. La seule différence se situe au niveau du taux d'étirage. En effet, nous nous sommes limités à produire des multifilaments avec un taux d'étirage de 2. Pour ce faire, la vitesse du rouleau d'alimentation a été fixée à 200 m/min pendant que le rouleau d'étirage a été maintenu à 400 m/min. Les températures des rouleaux d'alimentation et d'étirage ont de nouveau été fixées respectivement à 70 et 80°C.

III - Influence des nanoparticules de manganèse sur les propriétés mécaniques des multifilaments

Le but de cette étude est d'améliorer les propriétés de tenue au feu de multifilaments de PP par adjonction de nanoparticules. Toutefois, il est souhaitable que les propriétés mécaniques du fil ne soient pas altérées par l'ajout de ces charges. Cela explique pourquoi nous commencerons par l'étude des propriétés mécaniques.

III.1 - Propriétés mécaniques des multifilaments

Les propriétés mécaniques ont été déterminées en réalisant des tests de traction sur des filaments unitaires extraits des multifilaments à l'aide du banc de traction Zwick 1456 et dans les conditions indiquées au Chapitre B, §.II.3.

Le **Tableau F.2** regroupe les principales caractéristiques déterminées pour les monofilaments de polypropylène vierge et de polypropylène chargé avec 10% de particules à base de manganèse.

Echantillon	Ø (µm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP	59.7 ± 6.2	1.29 ± 0.14	168 ± 15	394 ± 94
PP + 10% MnO	66.5 ± 13.1	1.22 ± 0.25	113 ± 17	444 ± 85
PP + 10% Mn ₂ O ₃	64.1 ± 8.9	1.60 ± 0.26	136 ± 19	357 ± 59
PP + 10% MnC ₂ O ₄	65.6 ± 13.4	1.22 ± 0.16	123 ± 20	343 ± 88

Tableau F.2 : Propriétés mécaniques des monofilaments de polypropylène vierge et de polypropylène contenant 10% de particules à base de manganèse.

Une première constatation s'impose : l'ajout des charges entraîne une augmentation du diamètre moyen des monofilaments d'environ 10% ainsi qu'une augmentation de sa dispersion. En revanche, aucune modification significative du module d'Young n'est entrevue lors de l'ajout des particules mis à part pour le Mn₂O₃. En effet, le module d'Young des monofilaments de PP chargé avec 10% de Mn₂O₃ augmente d'environ de 23% par rapport à celui des monofilaments de PP vierge. La contrainte à la rupture des différents monofilaments diminue dans diverses proportions de 19 à 32%, celle des monofilaments contenant Mn₂O₃ étant celle subissant la plus faible baisse. Il est difficile de tirer une conclusion ferme en ce qui concerne l'allongement à la rupture étant donné les écarts types mesurés. Toutefois, une diminution de l'allongement semble se produire lors de l'ajout des charges, sauf dans le cas de MnO.

Pour essayer d'expliquer les propriétés mécaniques des filaments, nous allons dans un premier temps déterminer leur taux de cristallinité avant d'étudier la dispersion des charges au sein de la matrice.

III.2 - Taux de cristallinité des multifilaments

Des analyses calorimétriques différentielles à balayage ont été réalisées sur les multifilaments issus du pilote de filage en conditions anisothermes (10°C/min) à l'aide de l'appareil DSC de type 2920 de marque TA Instruments (cf. Chapitre B, §. II.1.). Pour déterminer le taux de cristallinité des multifilaments, nous avons calculé l'enthalpie de fusion de l'échantillon lors de la première montée en température. Cette valeur a ensuite été corrigée en tenant compte du taux de charge puis divisée par l'enthalpie de fusion du PP supposé 100% cristallin (209 J/g).

Les taux de cristallinité ainsi déterminés sont de 40,8% pour le PP vierge, 41,8% pour le PP + 10% MnO, 41,5% pour le PP + 10% Mn₂O₃ et finalement de 44,4% pour le PP + 10% MnC₂O₄. Ces très légères variations du taux de cristallinité des multifilaments ne semblent cependant pas à même d'expliquer les différences de propriétés mécaniques.

III.3 - Dispersion des charges

Pour appréhender de façon certaine l'influence des charges sur les propriétés mécaniques des multifilaments, il nous aurait fallu connaître leur dispersion dans les filaments issus du filage. N'ayant pas de clichés MET de ces filaments, il nous faudra en première approximation raisonner sur ceux obtenus à partir de filaments issus de l'extrusion. Ces photographies sont présentées sur la **Figure F.10**.

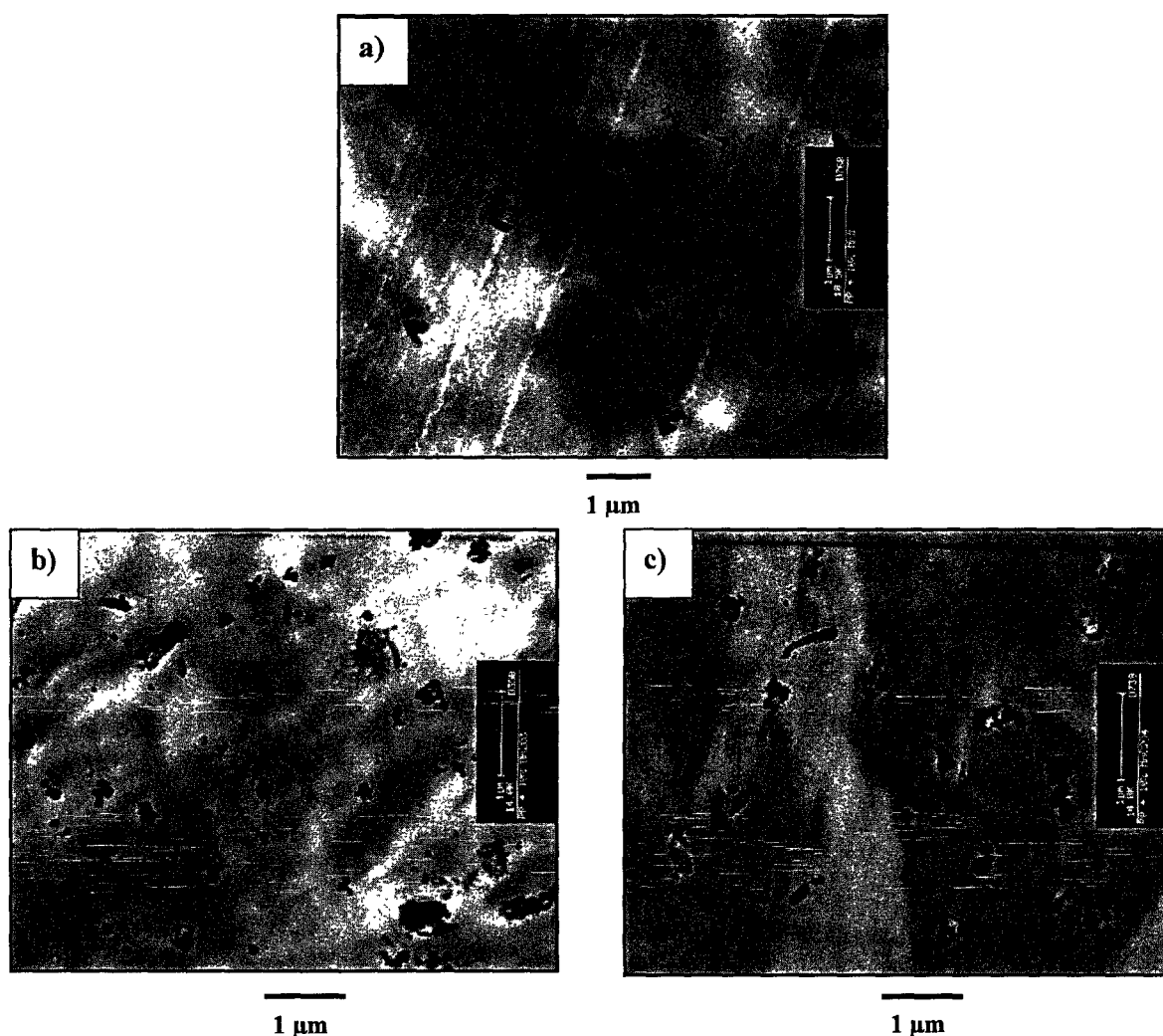


Figure F.10 : Clichés de microscopie électronique en transmission des monofilaments issus de l'extrusion ;
a) PP + 10% MnO , b) PP +10% Mn₂O₃, c) PP + 10% Mn₂O₄

Nous constatons sur l'ensemble des images que les particules sont relativement bien dispersées dans la matrice. La taille des particules observables varie fortement. On peut ainsi voir des particules de quelques dizaines de nanomètres ainsi que des particules plus grosses dont la taille reste inférieure au micron dans la plupart des cas. En raison de leur petite taille, les particules ont tendance à s'agglomérer, d'autant plus qu'aucun traitement de surface ne leur a été appliqué pour réduire les forces d'interactions s'établissant entre elles [190]. Toutefois, une analyse comparative sur la taille des agrégats en fonction des particules n'a pu être réalisée en raison du manque d'informations sur la taille des particules initiales. Compte tenu des hautes énergies de surface des particules, il n'est cependant pas certain que nous ayons pu déterminer la taille des particules élémentaires par des analyses complémentaires car ces dernières ont naturellement tendance à s'agglomérer.

Il nous faut garder un certain recul quant à l'analyse des clichés MET car à première vue, les 10% de charges ne semblent pas être présents. Néanmoins, la dispersion des particules a l'air meilleure pour les oxydes de manganèse et plus particulièrement pour Mn_2O_3 dans le sens où la proportion en particules de petites tailles est plus importante.

L'amélioration du module constatée pour les filaments chargés en Mn_2O_3 peut être expliquée en couplant cet état de dispersion et la théorie de la percolation [190]. En effet, autour de chaque particule, il y a une zone affectée (interphase) par une concentration de contraintes. Si la distance entre ces particules est assez petite, ces zones se rejoignent et forment un réseau percolant qui entraîne l'augmentation du module. *Liang et al.* ont d'ailleurs utilisé cette théorie pour expliquer l'amélioration du module de monofilaments de PA-6 contenant 15% de nanoparticules de Fe_2O_3 [191].

La variation de taille des agrégats permet également d'expliquer la différence au niveau des contraintes à la rupture mesurée. En effet, la probabilité de présence d'un défaut critique dans une zone de concentration de contrainte est d'autant plus élevée que la taille de la particule est grande [192]. Il n'est donc pas étonnant que la contrainte à la rupture diminue moins pour les filaments chargés en Mn_2O_3 où la proportion en petites particules est importante et par conséquent où celle en agrégats de plus grandes tailles est réduite.

L'ensemble des hypothèses émises pour expliquer le comportement mécanique des filaments issus du filage reste toutefois des conjectures dans la mesure où une réorganisation des particules est envisageable durant le process de filage.

IV - Dégradation thermique du polypropylène chargé avec des nanoparticules de manganèse

Avant de nous intéresser à l'influence des nanoparticules à base de manganèse sur les propriétés au feu du polypropylène, nous allons étudier leur influence sur sa dégradation thermique. En effet, dégradation thermique et comportement au feu sont intimement liés dans la mesure où ce sont les espèces volatiles dégagées au cours de la dégradation du polymère qui vont s'enflammer au contact de l'air. De plus, il est nécessaire de s'intéresser aussi bien à la dégradation du polymère en atmosphère oxydante qu'inerte car suivant l'étape de combustion considérée la dégradation du matériau peut se réaliser dans l'une ou l'autre des atmosphères.

Nous avons donc dans un premier temps étudié la dégradation thermique des différentes formulations par ATG à 10°C/min sous un flux d'air ou d'azote. Puis nous nous sommes intéressés à la cinétique de dégradation pour pouvoir mieux interpréter le rôle des charges. Pour finir, nous avons analysé les effluents gazeux dégagés lors de la dégradation.

IV.1 - Analyse thermogravimétrique

La **Figure F.11** et la **Figure F.12** illustrent les résultats des analyses thermogravimétriques réalisées respectivement sous air ou sous azote sur du polypropylène et du polypropylène chargé avec 10% de MnO, Mn₂O₃ et MnC₂O₄ avec une rampe de température de 10°C/min.

En atmosphère inerte, la stabilité thermique du PP n'est pas affectée par l'addition des charges inorganiques. Cela est tout à fait différent en atmosphère oxydante. En effet, la dégradation du PP chargé en MnO ou Mn₂O₃ débute 30°C avant celle du polypropylène non chargé. En revanche, une amélioration de la stabilité thermique est constatée par la suite. Le maximum de la dérivée passe de 298°C pour le PP non chargé à 371 et 379°C pour le PP contenant respectivement 10% de Mn₂O₃ et 10% de MnO. En ce qui concerne le PP chargé avec l'oxalate de manganèse, la dégradation débute 20°C avant celle du PP non chargé mais l'amélioration de la stabilité thermique est inférieure à celle mesurée pour le PP chargé avec les oxydes de manganèse. En effet, le maximum de la dérivée se situe à 362°C.

De plus, on peut remarquer que la présence d'oxygène modifie complètement le processus de dégradation du PP chargé. Cela est souligné par une asymétrie de la dérivée qui suggère que la dégradation a lieu en plusieurs étapes. Un comportement similaire a été évoqué par *Fina et al.* lors de l'ajout de 10% d'Al-POSS ou Zn-POSS dans du polypropylène [193]. Les auteurs

suggèrent que la première étape correspond à une oxydation surfacique de l'échantillon. Durant cette étape les macromolécules se dégradent en oligomères volatiles par scission des chaînes. Pour expliquer la seconde étape, ils évoquent deux hypothèses. Une première éventualité est l'accumulation des charges à la surface de l'échantillon qui forment ainsi une phase thermiquement stable. Cette couche céramique superficielle agit alors comme une barrière physique limitant le transport des gaz à l'interface et par conséquent influence la cinétique de la dégradation. Pour expliquer l'amélioration de la stabilité thermique, les auteurs proposent un second mécanisme basé sur la formation d'une phase thermiquement plus stable, résultant d'un mécanisme chimique induit d'une manière catalytique, par la présence du métal. Ils précisent que ces métaux sont considérés comme des acides de Lewis (selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques) et sont reconnus pour catalyser les réactions de déshydrogénation en phase gaz. De ce fait, il propose que le PP subit une déshydrogénation oxydante en phase solide en raison de la dispersion fine des POSS dans la matrice. Une telle réaction pourrait donc permettre une réticulation partielle aboutissant à l'amélioration de la stabilité thermique.

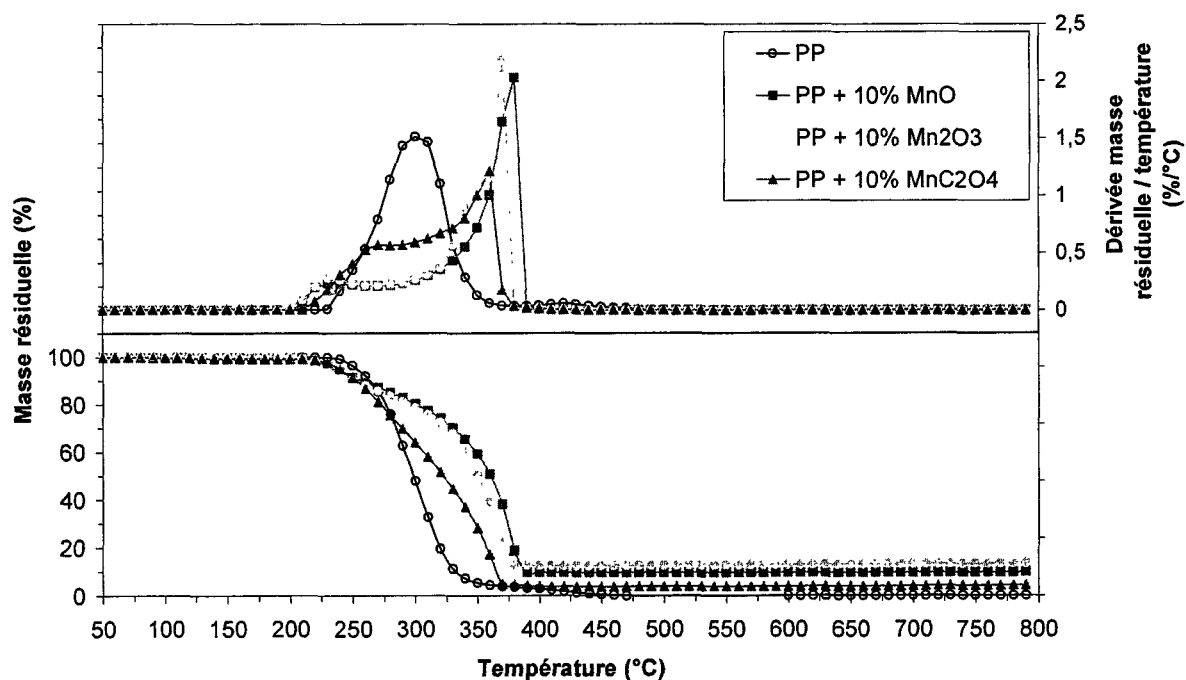


Figure F.11 : Courbes thermogravimétriques du polypropylène non chargé et du polypropylène contenant 10% de MnO , Mn_2O_3 ou MnC_2O_4 sous air ($10^\circ C/min$).

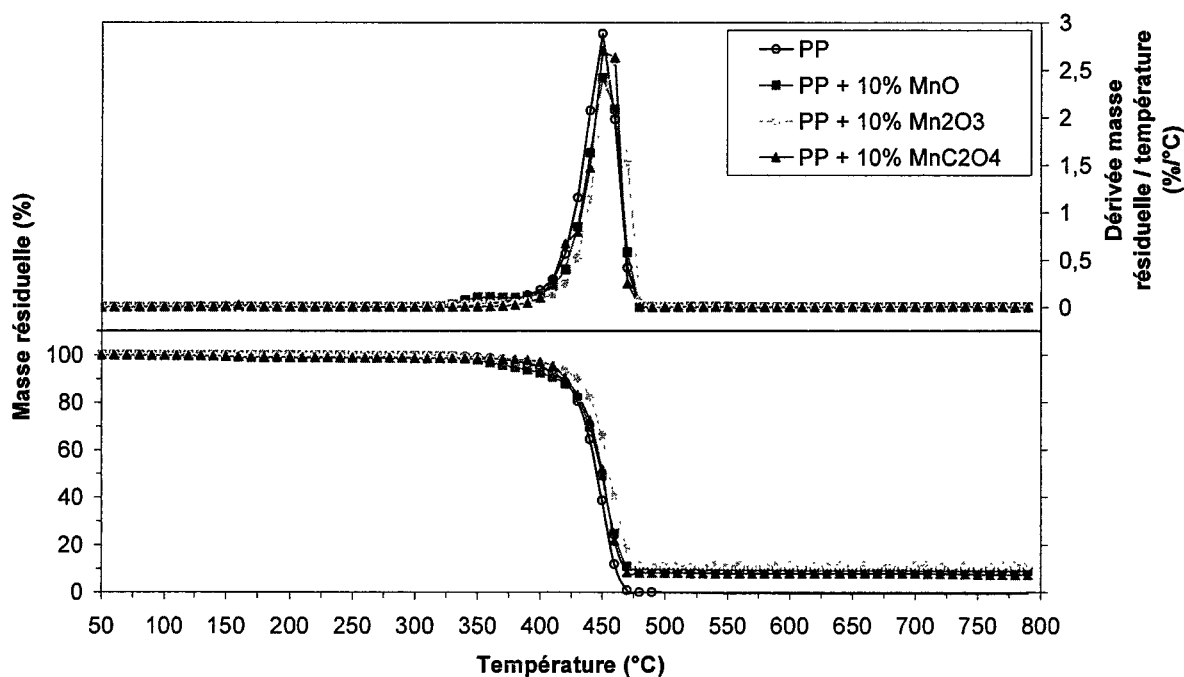


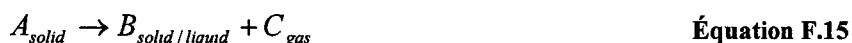
Figure F.12 : Courbes thermogravimétriques du polypropylène non chargé et du polypropylène contenant 10% de MnO, Mn₂O₃ ou MnC₂O₄ sous azote (10°C/min).

IV.2 - Analyse cinétique de la dégradation

Afin de mieux comprendre le rôle des particules sur les différentes étapes de dégradation du PP, nous avons procédé à une analyse cinétique de la dégradation thermique en atmosphère inerte ou oxydante. Nous avons donc réalisé des analyses thermogravimétriques avec des vitesses de chauffe différentes (2, 5, 10, 15 et 20°C/min) pour calculer les paramètres cinétiques. Un soin particulier a été pris lors de la pesée des échantillons car il est reconnu que la masse de l'échantillon influence les paramètres cinétiques [194].

La cinétique de dégradation n'est qu'une variante de la cinétique chimique dont le but est la description de l'évolution temporelle d'un système dans des conditions physicochimiques déterminées. Différents modèles ont été utilisés dans la littérature pour déterminer les paramètres cinétiques, et principalement l'énergie d'activation [195].

Dans le cas de la cinétique de dégradation, tous les modèles considèrent que le matériau se décompose suivant l'Équation F.15.



Cette réaction chimique est caractérisée par un degré d'avancement (α) qui se définit comme le ratio entre la perte de masse à un instant t et la perte de masse en fin de réaction :

$$\alpha = \frac{(m_i - m_t)}{(m_i - m_f)} \quad \text{Équation F.16}$$

où m_t est la masse de l'échantillon à l'instant t , m_i est la masse initiale de l'échantillon et m_f est la masse finale de l'échantillon décomposé.

Les modèles supposent que la vitesse de décomposition ($d\alpha/dt$) peut être représentée par une équation cinétique typique,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Équation F.17}$$

où f est une fonction de l'avancement α et k est une constante de vitesse qui suit une loi d'Arrhenius.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Équation F.18}$$

où : T est la température (K),

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

A est le facteur pré-exponentiel (s^{-1}),

E est l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}).

Une combinaison de l'Équation F.17 et de l'Équation F.18 permet donc d'écrire l'équation ci-dessous:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)f(\alpha) \quad \text{Équation F.19}$$

Si la dégradation thermique se produit avec une vitesse de chauffe constante β ($\beta=dT/dt$) l'Équation F.19 devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)f(\alpha) \quad \text{Équation F.20}$$

En recombinaison l'Équation F.20 et en l'intégrant, on obtient alors :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad \text{Équation F.21}$$

où $g(\alpha)$ est une forme intégrale de la cinétique d'avancement.

Dans ce chapitre nous nous limiterons à présenter les résultats obtenus avec la méthode de Flynn-Wall-Ozawa [196]. Cette méthode a été choisie car elle est classiquement utilisée dans la littérature traitant de la dégradation des polymères [197].

L'Équation F.21 est intégrée en utilisant l'approximation de Doyle. Le passage au logarithme permet alors d'écrire l'équation de Flynn-Wall-Ozawa :

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad \text{Équation F.22}$$

Cette méthode permet de déterminer l'énergie d'activation à partir d'un graphique $\log \beta = f(1/T)$ pour chaque valeur de α (cf. Figure F.13). La pente d'un tel graphique vaut alors $-0,457 \frac{E}{R}$.

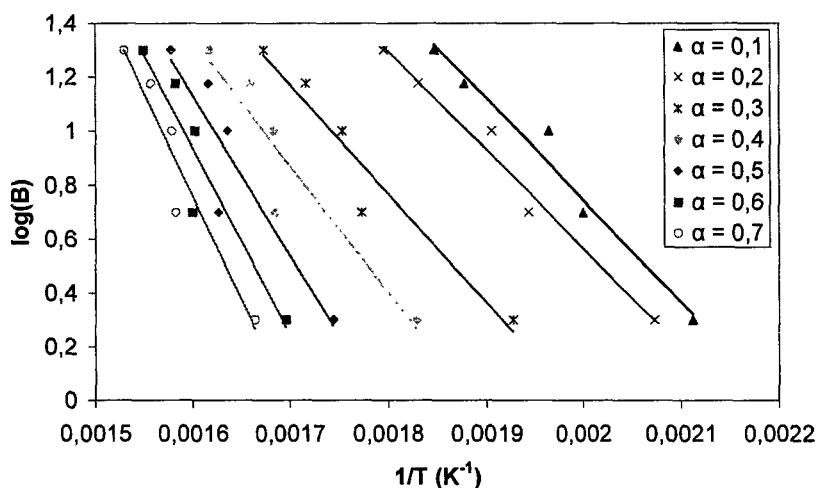


Figure F.13 : Exemple de courbes $\log \beta = f(1/T)$ pour différents taux de conversion sous air pour le PP non chargé.

La Figure F.14 et la Figure F.15 représentent respectivement l'évolution de l'énergie d'activation sous air et sous azote en fonction de l'avancement α pour le polypropylène et le polypropylène contenant 10% de MnO , Mn_2O_3 ou MnC_2O_4 , déterminée par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa.

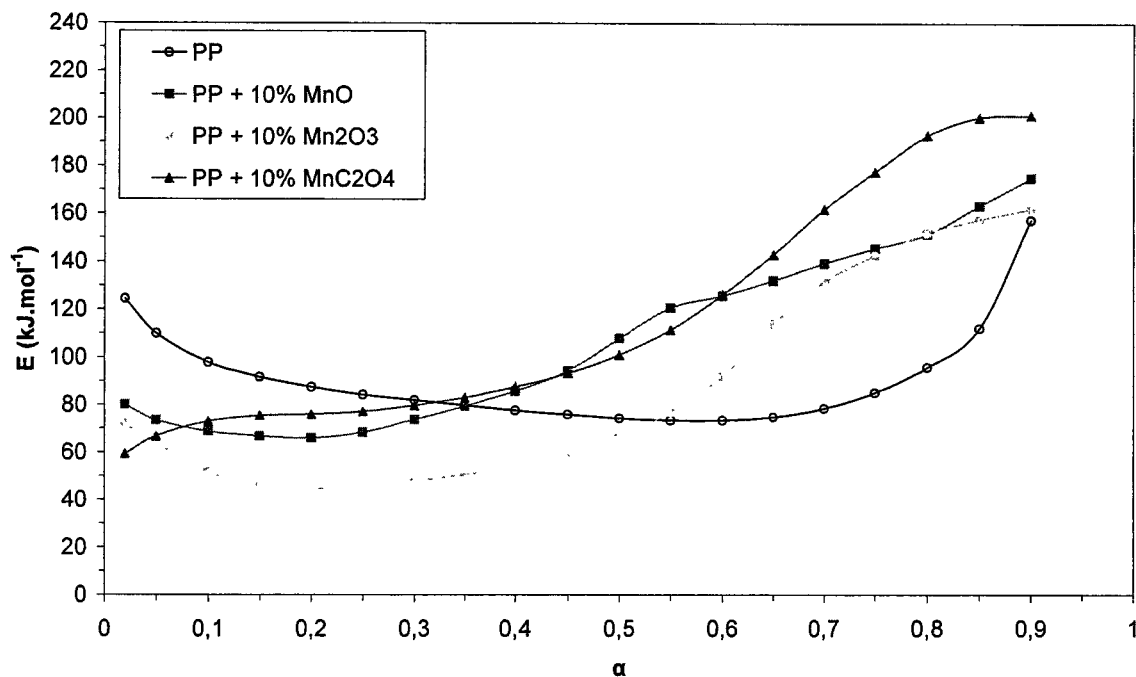


Figure F.14 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement α pour le polypropylène non chargé et le polypropylène contenant 10% de MnO, Mn₂O₃ ou MnC₂O₄ sous air, déterminée par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa.

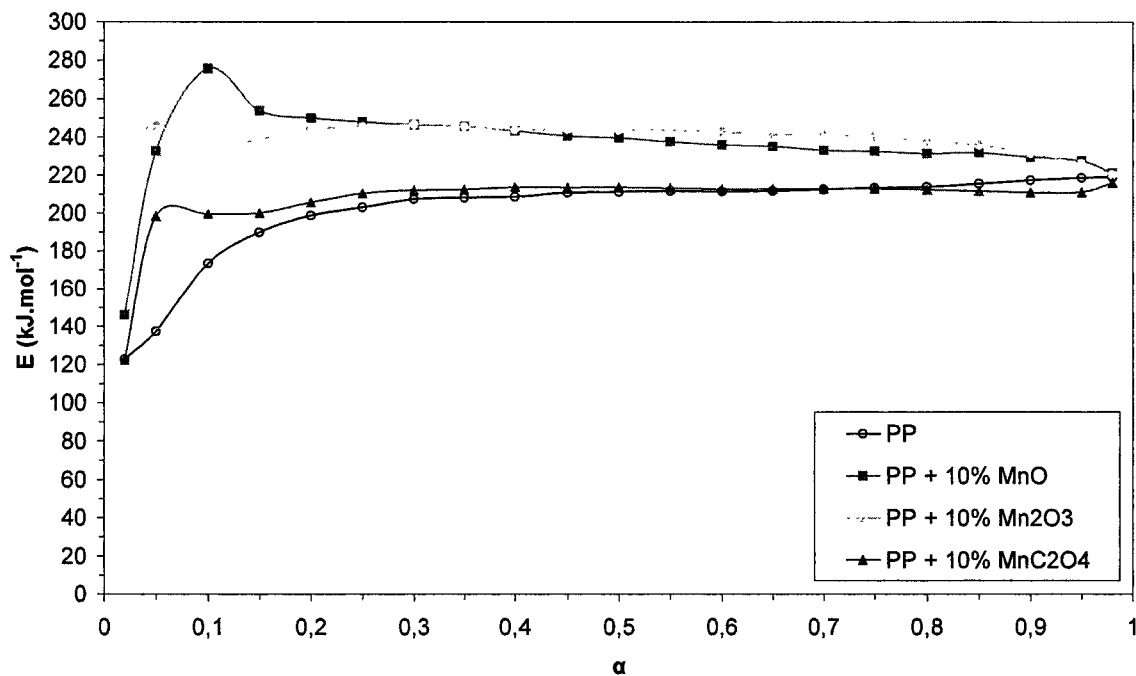


Figure F.15 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement α pour le polypropylène non chargé et le polypropylène contenant 10% de MnO, Mn₂O₃ ou MnC₂O₄ sous azote, déterminée par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa.

Plusieurs remarques découlent de l'observation des deux précédentes figures:

- L'énergie d'activation est globalement supérieure sous azote que sous air
- Sous azote,
 - le polypropylène non chargé voit son énergie d'activation augmenter progressivement pour α compris entre 0,02 et 0,3. Elle se stabilise ensuite vers $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 - Dans le cas du polypropylène chargé, la première étape est moins marquée et la stabilisation a lieu à $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lors de l'ajout respectif de 10% d'oxalate de manganèse (MnC_2O_4) ou d'oxyde de manganèse (MnO , Mn_2O_3).
- Sous air,
 - L'énergie d'activation est beaucoup plus dépendante du degré d'avancement, ce qui indique un mécanisme de dégradation plus complexe mettant en jeu probablement plusieurs réactions compétitives.
 - Dans un premier temps, le polypropylène chargé a une énergie d'activation inférieure au PP non chargé. Cela met en lumière l'effet catalytique des particules dans la première étape de dégradation. En revanche, passé un certain degré d'avancement, l'énergie d'activation du PP chargé devient supérieure à celle du PP non chargé. Cela démontre l'effet stabilisant des particules dans la seconde étape de dégradation.

IV.3 - Analyse des effluents gazeux

Pour mettre en lumière la modification de la dégradation thermique sous air lors de l'ajout des particules de manganèse, nous avons complété nos analyses thermogravimétriques présentées ci-dessus par une étude des effluents gazeux libérés lors de la dégradation.

Ces analyses ont été réalisées à l'IFTH situé à Lille, à l'aide d'une ATG 209 F1 IRIS de Netzsch couplée à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, BRUKER Tensor 27. Les expériences ont été réalisées sous un flux d'air synthétique (80-20% azote-oxygène) entre 30 et 800°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le détecteur utilisé est un MCT à azote liquide (LN-MCT-Mid) de DigiTect qui opère sur la gamme 600 à 6000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Un exemple de spectre FTIR 3D obtenu à partir de ce type d'analyse est donné en **Figure F.16**.

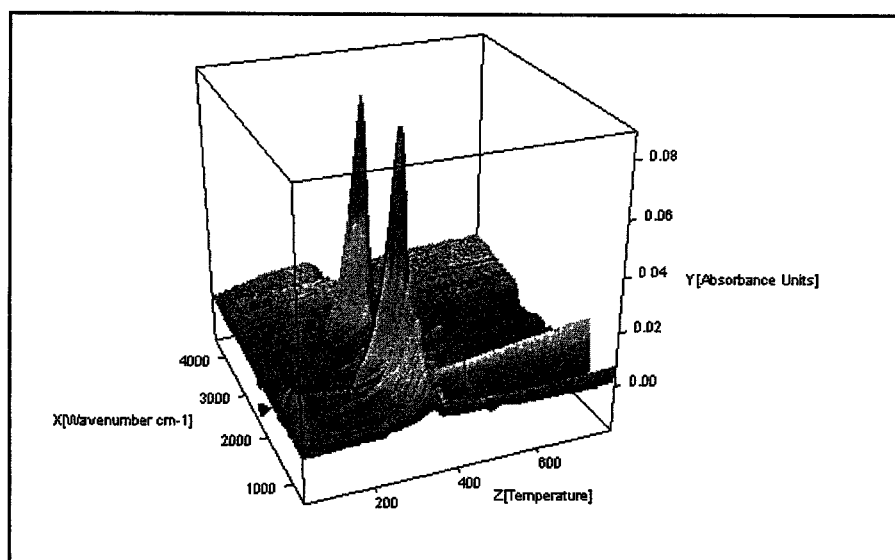


Figure F.16 : Spectre FTIR 3D des produits de décomposition du PP.

A partir de tels spectres FTIR 3D, il est possible d'extraire des courbes d'absorbances en fonction de la température pour différents nombres d'onde. Trois nombres d'onde ont été choisis, 2347 cm^{-1} , 2173 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} parce qu'ils sont caractéristiques du CO_2 , CO et de C=O. L'aire sous ces courbes a été mesurée et ramenée à la masse de l'échantillon pour obtenir des valeurs représentatives des produits dégagés durant la dégradation thermo-oxydative. Ces valeurs sont listées dans le **Tableau F.3**.

	CO_2	CO	C=O
Echantillon			
PP	94,8	0,4	2,1
PP + 10 wt% MnO	489,0	0,3	1,3
PP + 10 wt% Mn_2O_3	509,1	0,3	1,2
PP + 10 wt% MnC_2O_4	209,1	0,4	1,6

Tableau F.3 : CO_2 , CO et C=O dégagé durant la dégradation thermo-oxydative du polypropylène et du polypropylène contenant 10% de MnO, Mn_2O_3 ou MnC_2O_4 .

La quantité de CO dégagé ne varie guère tandis qu'une légère baisse des cétones est constatée. Toutefois, le point essentiel à remarquer est l'augmentation spectaculaire de la quantité de CO_2 dégagée pendant la dégradation. Cette augmentation atteint respectivement 120, 415 et 437% lors de l'ajout au PP de 10% de MnC_2O_4 , MnO et Mn_2O_3 . Nous pouvons donc raisonnablement penser à une augmentation de l'oxydation surfacique de l'échantillon.

Nous avons ensuite extrait des spectres infrarouges pour les différents échantillons dans la zone de dégradation du PP (à 250, 300, 350 et 400°C) mais malheureusement, lors de l'ajout des particules, nous n'avons entrevu aucune modification de ces spectres pouvant nous laisser supposer une modification de la voie de dégradation du PP.

V - Tenue au feu des différentes formulations

Les multifilaments réalisés à partir des différentes formulations ont été tricotés avec le métier rectiligne automatique décrit au Chapitre B, §.I.3. Le comportement au feu de ces tricots a ensuite été testé grâce au calorimètre à cône (cf. Chapitre B, §. II.4.). Les courbes caractéristiques de l'évolution du RHR en fonction du temps pour les différents échantillons sont présentées sur la **Figure F.17**. La moyenne et l'écart type du temps d'ignition, du maximum du pic de RHR et du THE, sont regroupés dans le **Tableau F.4**. Ces calculs statistiques ont été réalisés à partir de 3 échantillons sauf dans le cas du PP + 10% MnO où nous avons seulement pu tester 2 tricots en raison d'un manque de matière, ce qui explique pourquoi l'écart type est si important au niveau du temps d'ignition.

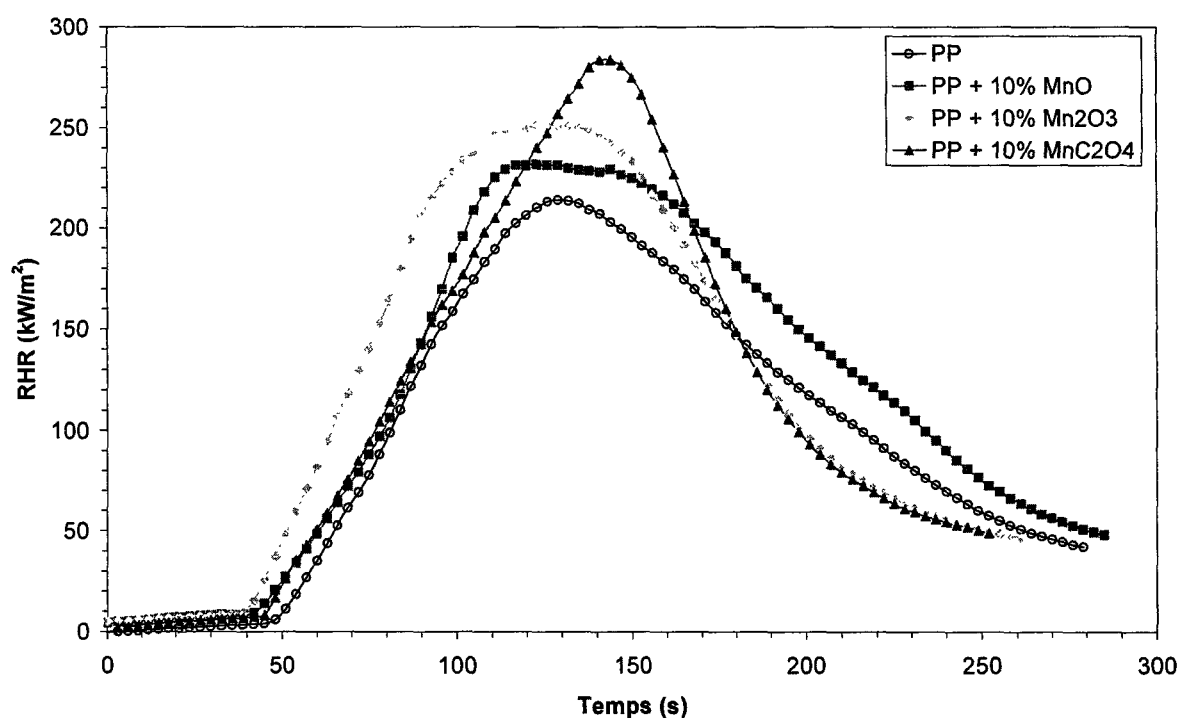


Figure F.17 : Courbes RHR des tricots réalisés à l'aide de fils multifilaments de polypropylène non chargé et de polypropylène contenant 10% de MnO, Mn₂O₃ ou MnC₂O₄.

Etant donnés les écarts type calculés, il semble que la présence des différentes particules n'affecte pas l'inflammabilité des tricots de polypropylène. Cette dernière se produit toujours au bout de 50 secondes.

Sur la **Figure F.17**, nous constatons que toutes les courbes présentent un unique pic de RHR, ce qui semble indiquer que le processus général de la combustion n'est pas modifié. En revanche, on note une augmentation du débit calorifique de 19, 39 et 44% lors de l'ajout respectif de MnO, Mn₂O₃ et MnC₂O₄. On peut toutefois remarquer que l'augmentation du RHR est la plus faible lors de l'ajout de MnO, seule charge à s'être oxydée lors des analyses thermogravimétriques sous air.

Bien qu'une augmentation du pic de débit calorifique apparaît lors de l'ajout des charges, il faut noter que la chaleur totale dégagée déterminée par l'aire sous la courbe de RHR ne varie pas de manière significative. L'ajout d'oxydes de manganèse ou d'oxalate de manganèse n'améliore donc pas les propriétés de retard au feu du polypropylène.

Le comportement au feu déterminé dans les chapitres précédents étant similaire lors d'essais sur des tricots et des plaques, il ne nous a pas semblé utile de caractériser la tenue au feu des formulations de ce chapitre lors d'essais sur plaques.

Echantillon	t_{ign} (s)	RHR (kW/m ²)	THE (MJ/m ²)
PP	48 ± 6	195,5 ± 22,0	28,6 ± 1,4
PP + 10 wt% MnO	54 ± 17	233,7 ± 2,3	31,8 ± 0,3
PP + 10 wt% Mn ₂ O ₃	48 ± 10	271,3 ± 19,7	31,5 ± 1,3
PP + 10 wt% MnC ₂ O ₄	50 ± 9	281,6 ± 11,6	29,3 ± 0,2

Tableau F.4 : Moyenne et écart type des paramètres mesurés au calorimètre à cône sur des tricots réalisés à l'aide de fils multifilaments de polypropylène non chargé et de polypropylène contenant 10% de MnO, Mn₂O₃ ou MnC₂O₄.

VI - Conclusion

Cette partie de l'étude avait pour but d'étudier l'influence de nanoparticules de manganèse sur les propriétés de retard au feu de multifilaments de polypropylène. L'objectif étant bien sûr d'améliorer la tenue au feu du polymère. Pour y parvenir, nous espérons grâce à l'ajout de ces nanoparticules, entre autres, pouvoir diminuer localement la teneur en oxygène lors de la combustion, ce qui aurait permis de perturber le triangle du feu.

Un point essentiel étant la faisabilité de tels multifilaments, nous avons commencé par mettre en œuvre différentes formulations et par essayer de les filer. Il en est ressorti que l'ajout de 10% en masse de ce type de charges dans du polypropylène n'affecte pas la filabilité du PP, en tout cas dans les conditions d'étirages adoptées. En revanche, ces charges n'ont globalement pas contribué à améliorer les propriétés mécaniques des filaments produits lors du filage. En effet, seul les filaments de PP contenant 10% de Mn_2O_3 ont vu une augmentation de leur module de 23%.

L'impact le plus important de ces charges a été constaté au niveau de la stabilité thermique du PP en conditions thermooxydantes. Une augmentation de 70 à 80°C a en effet pu être mesurée. Nous nous sommes appuyés sur l'hypothèse suggérée par *Fina et al.*, lors de l'amélioration de la stabilité thermique du PP contenant des POSS (cf. §. V.1.) [193], pour expliquer l'amélioration thermique que nous avons constatée lors de l'ajout des nanoparticules de manganèse. Les auteurs suggéraient que l'échantillon subissait dans une première étape une oxydation surfacique. Or, l'analyse des gaz a mis en lumière une nette augmentation du dégagement de CO_2 qui peut être attribuée à cette oxydation. Pour expliquer la seconde étape de dégradation et la formation d'une phase thermiquement plus stable, ils ont supposé un mécanisme chimique induit d'une manière catalytique. L'étude cinétique que nous avons réalisée a bien indiqué une action catalytique des charges sur la dégradation du PP. Il est donc possible que l'hypothèse de *Fina et al.* puisse être exacte.

Finalement, le comportement au feu a été évalué au calorimètre à cône sur des tricots. Nous n'avons malheureusement pas obtenu les effets escomptés. En effet, aucun bénéfice n'a été apporté par l'ajout des diverses particules. La diminution locale de la teneur en oxygène lors de la combustion ne semble donc pas être un mécanisme suffisamment efficace pour améliorer la tenue au feu du polypropylène.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche et développement baptisé « NENATEX » qui fut labellisé par le ministère de l'Industrie en 2003. Ce projet, regroupant 17 partenaires parmi lesquels on trouve dix industriels de la filière textile, avait pour objectif de mener une étude prospective sur l'utilisation de nanoparticules dans le domaine du textile traditionnel et des textiles techniques. Deux modes d'action ont alors été envisagés pour incorporer des nanoparticules à divers supports textiles : procéder en amont ou en aval de la production de ce support.

- ❑ En aval, il est tout à fait possible d'ajouter aux matériaux des charges, en surface, par des procédés d'enduction ou d'imprégnation pour en modifier certaines caractéristiques.
- ❑ En amont, il est également concevable de conférer différentes fonctionnalités aux matériaux textiles en intégrant directement en masse des particules lors de la mise en œuvre des polymères.

Cette seconde voie d'étude est d'ailleurs classiquement utilisée pour améliorer les propriétés des polymères dans l'industrie de la plasturgie. Toutefois, les quantités et la taille des charges incorporées rendent souvent impossible la transposition de ces matériaux au domaine du filage textile.

Les premiers succès rencontrés par le laboratoire GEMTEX dans la mise en œuvre de filaments thermoplastiques nanocomposites en voie fondue ont naturellement amené le GEMTEX à animer la partie filage du projet NENATEX. Quant au choix du polymère et des propriétés à explorer, ce dernier a résulté de discussions entre les différents partenaires du consortium. Le polypropylène étant utilisé par la majorité des industriels en raison de son coût relativement faible, il a de facto été sélectionné. L'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu de ce polymère faisant l'objet des plus grandes attentes de la part des industriels, il a donc été décidé d'étudier la mise en œuvre de filaments à base de polypropylène chargé en nanoparticules dans le but d'améliorer tout ou partie des propriétés préalablement citées.

Le premier chapitre de ce manuscrit consacré à la recherche bibliographique nous a permis dans un premier temps de mettre en évidence un éventail important de nanoparticules. Dans la suite de l'état de l'art, nous nous sommes intéressés à un type spécifique de nanocharges : les argiles.

Après avoir présenté les principaux procédés de synthèse de nanocomposites polymère/argile ainsi que les morphologies générales, les techniques de caractérisation et les facteurs pouvant les influencer, nous avons concentré nos recherches sur l'effet de ces charges sur les propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu des polymères. Une attention particulière a été portée sur les propriétés des filaments nanocomposites. Il est ressorti de cette étude que l'amélioration des propriétés escomptée n'est pas toujours au rendez-vous. De plus, des divergences importantes ont été constatées dans les études reportées. Dans certains cas une diminution des propriétés des filaments nanocomposites a même été constatée. Les multiples phénomènes mis en jeu lors de l'introduction d'une argile lamellaire dans un polymère, dus en partie aux constituants du système et aux conditions de process choisies, rendent difficilement prévisibles les propriétés finales du nanocomposite. Cela est d'autant plus vrai lorsque ce dernier se voit mis sous forme de filament. Nous avons finalement abordé dans cette partie bibliographique les dernières voies d'investigations faisant appel aux argiles lamellaires, à savoir les mélanges de polymères et la recherche de synergie avec d'autres particules.

Après avoir présenté les techniques de mise en œuvre et de caractérisation dans un second chapitre, nous avons articulé la partie expérimentale autour de quatre axes principaux, qui sont :

- la mise en œuvre et le filage d'un nanocomposite « classique » polypropylène/argile
- l'étude du mélange polypropylène/polyamide-6 renforcé par une argile
- la recherche d'une synergie entre l'argile et le graphite
- l'influence de nanoparticules de manganèse sur les propriétés de retard au feu de multifilaments de polypropylène.

Ces trois premiers axes font suite à l'étude bibliographique menée dans le premier chapitre. Quant au dernier axe, il résulte de l'émergence de nouvelles nanoparticules dans le monde des nanocomposites thermoplastiques.

Concernant la mise en œuvre et le filage du nanocomposite polypropylène/argile, nous avons adopté des conditions standards tant au niveau des matériaux que des conditions de process. En effet, nous avons opté pour une argile communément utilisée, la Cloisite®15A dont nous avons fait varier la concentration. Pour le compatibilisant susceptible de permettre l'intercalation, nous avons décidé d'utiliser un polypropylène greffé anhydride maléique ayant une masse molaire moyenne et un taux de greffage suffisamment élevé sans toutefois le rendre immiscible avec la matrice. En ce qui concerne le choix du polypropylène, ce dernier a été conditionné par l'étape de filage qui nécessite de se situer dans une gamme de fluidité déterminée (MFI~ 25 g/10min). Une dispersion homogène de l'argile au sein de la matrice a pu être obtenue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. Toutefois, des doutes importants subsistent sur l'intercalation après des analyses MET. Aucune modification particulière de la cristallisation du polypropylène n'a été mise en évidence en présence d'argile. En revanche, une nette amélioration de la stabilité thermique pouvant atteindre 90°C pour un taux de charge de 5% en masse a été constatée par ATG en conditions thermo-oxydantes.

Les divers mélanges polypropylène/argile mis en œuvre par extrusion ont ensuite été filés afin de produire des multifilaments. Une diminution de l'étirage maximal applicable a été observée à mesure que la concentration en argile augmente. Ainsi, l'étirage maximal applicable passe de 4,5 à 2,5 pour s'établir finalement à 2 lorsque le taux de charge passe de 1 à 3 puis 5% en masse. La difficulté d'étirer correctement les multifilaments nanocomposites affecte indéniablement leurs propriétés mécaniques. Ainsi, si l'on compare les différents multifilaments produits avec un taux d'étirage maximal, on constate en présence de Cloisite®15A une nette diminution de leur module d'Young et de leur contrainte à la rupture, mis à part pour une concentration de 1% en masse (amélioration de 9% du module par rapport à C0G0).

Pour finir, les multifilaments réalisés avec un taux d'étirage de 2 ont été sélectionnés pour produire des étoffes maillées qui ont ensuite été utilisées pour étudier les propriétés au feu à l'aide d'un calorimètre à cône. Un comportement atypique a été obtenu quelle que soit la teneur en argile. En effet, nous avons remarqué une augmentation du débit calorifique maximal en présence de Cloisite®15A. Nous nous sommes appuyés sur une étude menée par *Horrocks et al.* [97] dans laquelle les auteurs ont démontré une influence de l'épaisseur de l'échantillon testé sur la mesure du débit calorifique. Nous avons alors postulé que vue la faible épaisseur de nos tricots, la barrière constituée à la surface par les feuillets d'argile n'est pas suffisante pour isoler le reste du matériau. En procédant à des tests similaires sur des plaques d'épaisseur identique à celle des tricots et en obtenant des résultats semblables, nous avons écarté un éventuel effet de structure.

La faible exfoliation des feuillets d'argile dans la matrice polypropylène et donc par voie de conséquence, selon la littérature, la faible voire la non amélioration des propriétés testées, nous a amenés à nous engager sur une voie originale. Pour résoudre ces problèmes, le choix de disperser préalablement l'argile dans un polymère polaire a été fait. Cette voie de développement a fait l'objet du Chapitre D. En effet, divers mélanges polyamide-6/argile ont été produits par extrusion avant d'être eux-même introduits avec du PP et un compatibilisant (PPgMA) dans une extrudeuse lors d'une seconde étape. Dans un premier temps, nous avons souhaité minimiser le pourcentage de polyamide-6 dans le mélange final.

Dès lors, des joncs de PP/PPgMA/PA-6/Argile contenant 20% de PA-6 et divers pourcentages de Cloisite®30B ont été mis en oeuvre. Trois PA-6 de masses molaires distinctes ont été testés sans pour autant montrer une modification au niveau de la morphologie globale. Une persistance de la morphologie nodulaire avec une propension des feuillets de silicate à se concentrer en bordure des nodules a en effet été constatée. Les propriétés mécaniques de ces joncs ont ensuite été évaluées en traction uniaxiale. Un seuil optimal de 1% en masse de Cloisite®30B a alors été mis en évidence. Ce seuil a par la suite été confirmé par les expériences de filage. En effet, au-delà de cette concentration, aucun multifilament n'a pu être produit en raison de multiples casses lors de l'étape d'étirage.

Le but étant si possible de réaliser des matériaux multifonctionnels et dans la mesure où il est important d'avoir un taux de charge supérieur à 1% pour obtenir une amélioration du comportement au feu, nous avons pris le parti d'augmenter le pourcentage de PA-6 dans le mélange. Nous avons en effet présumé que par ce biais la concentration des feuillets d'argile à l'interface serait susceptible de diminuer et que l'étape d'étirage lors du filage serait dès lors moins impactée. Pour vérifier notre hypothèse, nous avons donc sélectionné un seul PA-6 dont nous avons fait varier le pourcentage dans le mélange PP/PPgMA/ PA-6/C30B. L'étude morphologique conduite sur des joncs n'a pas mis en lumière d'évolution majeure si ce n'est une augmentation du nombre et de la taille des nodules de PA-6 lorsque la fraction massique de PA-6 augmente dans le mélange. Les propriétés mécaniques de ces joncs ont également été déterminées par des tests de traction. Ces derniers n'ont toutefois pas révélé d'amélioration spectaculaire du comportement mécanique des mélanges PP/PPgMA/PA-6/C30B lors de l'accroissement de la teneur en PA-6. En dernier lieu, nous avons montré que la filabilité de tels mélanges n'est pas améliorée par l'augmentation de la fraction en PA-6. Pour diverses raisons et notamment pour le peu d'intérêt du consortium d'industriels pour le PA-6 qui se révèle plus onéreux que le PP, nous n'avons pas persévéré dans cette étude mais il serait sans doute

judicieux d'un point de vue scientifique d'opérer un retour en arrière et d'optimiser le choix de la matrice polaire (polyamide-6, polyamide-11, etc.) et du compatibilisant.

La dernière piste de recherche évoquée dans la partie bibliographique : l'obtention d'un effet de synergie entre deux charges, a été expérimentée dans le cinquième chapitre de cette étude. L'état de l'art nous avait permis de distinguer le couple argile/nanotube de carbone. Toutefois, l'expérience acquise au laboratoire sur la mise en œuvre de multifilaments renforcés par des nanotubes de carbone et plus encore l'engagement du GEMTEX sur cette thématique avec d'autres partenaires nous a conduits à substituer ces charges par du graphite ayant certes une forme différente mais possédant la même composition chimique. Une argile (Cloisite®15A) a donc été utilisée en combinaison avec un graphite synthétique (Timrex®KS4) pour parvenir principalement à améliorer le comportement au feu de multifilaments de polypropylène.

Dans un premier temps, l'influence du graphite seul sur le polypropylène a été vérifiée. Il a été démontré des variations du comportement thermique de la matrice. D'une part, le graphite se comporte comme un agent nucléant. D'autre part, en sa présence, la stabilité thermique du PP est accentuée. En effet, une amélioration d'environ 15 et 50°C a été constatée respectivement lors d'analyses ATG sous azote et sous air. Une bonne filabilité des mélanges polypropylène/graphite a pu être conservée y compris jusqu'à l'introduction de 5% de graphite. Les tests mécaniques réalisés sur ces produits ont par ailleurs révélé un effet lubrifiant du graphite.

Dans un second temps, différentes formulations chargées à la fois avec la Cloisite®15A et le graphite, dont la concentration totale en charge a été fixée à 5% en masse, ont été mises en œuvre par extrusion. Ces formulations n'arborent malheureusement pas une stabilité thermique supérieure à celle affichée par les formulations contenant une seule de ces charges. Les analyses MET réalisées sur les joncs ont révélé quant à elles des morphologies complexes où se côtoient des feuillets d'argile délamérés, des paquets d'argile ainsi que des paquets de graphite. Nous avons toutefois essayé de produire des multifilaments à partir des différents mélanges. Seules les formulations dont la teneur en argile n'excède pas 2% en masse ont pu être filées dans de bonnes conditions. Les expériences de filage et les tests mécaniques ont mis en exergue l'insuffisance du graphite à contrecarrer l'effet de l'argile. L'effet lubrifiant de l'argile ne permet pas de surpasser la diminution d'allongement entraînée par la présence des feuillets d'argile. Des multifilaments n'ayant pas pu être obtenus pour l'ensemble des formulations, nous n'avons donc pas eu la possibilité d'établir toutes les structures textiles envisagées. Pour compléter l'étude du comportement au feu, il a été décidé de tester également au calorimètre à cône des plaques. Une augmentation, ou au mieux une équivalence, du débit calorifique maximal a alors été mise en

évidence. Il est possible que ce comportement s'explique par la relative faible épaisseur des échantillons testés.

Dans le sixième et dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons traité l'effet sur les propriétés de retard au feu de nanoparticules de manganèse fournies par la société Marion Technologies, fournisseur de charges du consortium. Un état de l'art sur la combustion et les voies d'ignifugation des polymères nous a permis d'imaginer plusieurs modes d'action éventuels de ces particules sur le polypropylène :

- formation d'une barrière protectrice
- modification du mécanisme de dégradation
- inhibition de la flamme
- diminution locale de la teneur en oxygène

Trois nanoparticules (MnO , Mn_2O_3 et MnC_2O_4) présentant des caractéristiques thermiques différentes ont été employées afin de produire des nanocomposites. Ces formulations ont ensuite été filées en appliquant un taux d'étirage de 2. Aucune difficulté majeure ne s'est produite lors de la réalisation de ces multifilaments contenant pourtant 10% en masse de nanoparticules. Les propriétés mécaniques n'ont pas subi de détérioration significative. Une augmentation de 23% du module d'Young des filaments (étirage égal à 2) a, au contraire, été calculée en présence de Mn_2O_3 par rapport à celui des filaments de $\text{PP}_{\text{vierge}}$. Les variations du taux de cristallinité des différents multifilaments étant faibles, nous nous sommes penchés sur la dispersion des nanoparticules dans la matrice pour tenter d'expliquer les différences de comportement mécanique. Toutefois, étant donnée la difficulté d'analyse des différents clichés de microscopie électronique, nous n'avons pu qu'émettre des hypothèses. Un traitement de nombreux clichés MET permettrait sans doute l'acquisition d'informations plus fines sur leur dispersion et par voie de conséquence permettrait de lever tout ou partie du voile sur les différences de comportement mécanique.

Ayant supposé que les nanoparticules étaient susceptibles de modifier la dégradation thermique du PP, nous nous sommes particulièrement attachés à éclaircir ce point. Une amélioration de la stabilité thermique d'environ 80°C a été révélée par ATG sous air. En revanche, les nanoparticules ne semblent avoir aucune influence sur la dégradation du PP en atmosphère inerte. Une analyse des effluents gazeux ne nous a pas permis de mettre en lumière une modification de la voie de dégradation du PP en condition thermo-oxydante. En revanche, l'étude cinétique de la dégradation du PP sous air a montré que ce dernier se dégrade dans un

premier temps plus rapidement en présence des nanoparticules avant de voir sa stabilité thermique augmenter.

Pour conclure la partie expérimentale, nous avons évalué le comportement au feu de tricots réalisés à partir des différents multifilaments. Toutefois, aucune diminution du débit calorifique maximal n'a été observée.

De nombreuses approches mettant en jeu des nanoparticules ont été étudiées au cours de ces travaux de thèse pour améliorer les propriétés thermiques, mécaniques et de tenue au feu de filaments à base de polypropylène. Le process de filage s'est révélé être une étape limitante et la plupart des approches se sont finalement montrées décevantes. Toutefois, vu l'étendue des nanoparticules existantes, toutes n'ont pas pu être testées. Il est donc probable que les « nanos » auront un avenir dans le textile et dans le filage textile. Mais, cela sera sans doute avec d'autres nanoparticules et pour d'autres propriétés et avec une matrice autre que le polypropylène, plus à même d'avoir des interactions avec les nanocharges.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>
(Accès : octobre 2007)
- [2] ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nanoarticle_hullmann_nov2006.pdf
(Accès : octobre 2007)
- [3] <http://www.anales.org/ri/2004/fevrier/65-72.pdf>
(Accès : octobre 2007)
- [4] <http://www.anales.org/ri/2004/fevrier/fauchoux12-15.pdf>
(Accès : octobre 2007)
- [5] <http://www2.cst.gov.uk/cst/business/files/ww6.pdf>
(Accès : octobre 2007)
- [6] www.foe.org/pdf/nanocosmeticsreport.pdf
(Accès : octobre 2007)
- [7] <http://www.babolat.fr/english/tennis/rackets/index.php?idproduit=225>
(Accès : octobre 2007)
- [8] <http://veillestrategique.champagne-ardenne.cci.fr/>
(Accès : octobre 2007)
- [9] <http://www.nenatex.com/>
(Accès : octobre 2007)
- [10] S. Bellayer, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Développement de nouvelles techniques de caractérisation qualitative et quantitative de nanocomposites à matrice polymère : Application au textile, 2005.

- [11] S. Solariski, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites, 2006.
- [12] The Fiber Year 2006/07 – A World Survey on Textile and Nonwovens Industry
<http://www.oerlikontextile.com/desktopdefault.aspx/tabid-955/>
(Accès : octobre 2007)
- [13] E. M. Aizenshtein, V. N. Efremov, *Fibre Chemistry*, 2006, 38, 345-350
- [14] B. Pukanszky, Fillers for polypropylene, *In: Polypropylene: An A-Z reference*, J. Karger-Kocsis, 1999, 240-246. (ISBN 0 412 80200 7)
- [15] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *In: Polypropylene : An A-Z reference*, J. Karger-Kocsis, 1999, 254-263. (ISBN 0 412 80200 7)
- [16] J. Minet, Thèse de Doctorat, Université Paris XI, Orsay, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides, 2003, 14-24.
- [17] S. S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 1539-1641.
- [18] http://www.ulg.ac.be/urap/cours/argiles/argiles-chap_4.pdf
(Accès : octobre 2007)
- [19] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Karmer, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1995, 28, 8080-8085.
- [20] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 107, 161-168.
- [21] G. Wypych, *Handbook of filler, 2nd Edition*, ChemTec Publishing, 2000, 75-76. (ISBN 1-895 198-19-4)

- [22] G. Wypych, *Handbook of filler, 2nd Edition*, ChemTec Publishing, **2000**, 92-95.
(ISBN 1-895 198-19-4)
- [23] T. D. Fornes, D. R. Paul, *Polymer*, **2003**, 44, 4993-5013.
- [24] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2000**, 279, 1-9.
- [25] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre, *Techniques de l'Ingénieur*, **2007**, Dossier : N 2 6215.
- [26] M. Sarkar, K. Dana, S. Ghatak, A. Banerjee, *Bulletin of Materials Science*, **2008**, 31, 23-28.
- [27] J-M. Hwu, G-J. Jiang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 95, 1228-1236.
- [28] A. He, L. Wang, J. Li, J. Dong, C. C. Han, *Polymer*, **2006**, 47, 1767-1771.
- [29] R. Krishnamoorti, J. Ren, A. S. Silva, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, 114, 4963-4973.
- [30] A. Vermogen, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires, **2006**.
- [31] M. Maiti, A. K. Bhowmick, *Polymer*, **2006**, 47, 6156-6166.
- [32] O. Monticelli, Z. Musina, S. Russo, S. Bals, *Materials Letters*, **2007**, 61, 3446-3450.
- [33] J. Langat, S. Bellayer, P. Hudrlik, P. H. Maupin, J. W. Gilman, D. Raghavan, *Polymer*, **2006**, 47, 6698-6709.
- [34] A. B. Morgan, J. W. Gilman, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 87, 1329-1338.

- [35] V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, *Polymer*, **2005**, 46, 9533-9537.
- [36] J. Zhao, A.B. Morgan, J.D. Harris, *Polymer*, **2005**, 46, 8641-8660.
- [37] R. Wagener, T.J.G Reisinger, *Polymer*, **2003**, 44, 7513-7518.
- [38] A. Durmus, A. Kasgoz, C.W. Macosko, *Polymer*, **2007**, 44, 4492-4502.
- [39] S. Bourbigot, D.L. Vanderhart, J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41, 3188-3213.
- [40] S. Bourbigot, D.L. Vanderhart, J.W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz, D.R. Paul, *Polymer*, **2004**, 45, 7267-7638.
- [41] F. Samyn, Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6 – Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés, **2007**.
- [42] D.F. Eckel, M.P. Balogh, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 1110-1117.
- [43] D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor, *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 945-950.
- [44] M.L. Lopez-Quintanilla, S. Sanchez-Valdés, L.F. Ramos de Valle, F.J. Medellin-Rodriguez, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100, 4748-4756.
- [45] W. Xu, G. Liang, W. Wang, S. Tang, P. He, W-P. Pan, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 88, 3225-3231.
- [46] N. Hasegawa, A. Usuki, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 464-470.

- [47] I.L. Dubnikova, S.M. Berezina, Y.M. Korolev, G.-M. Kim, S.M. Lomakin, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 105, 3834-3850.
- [48] S. Boucard, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Développement de formulations polyoléfinés / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, **2004**.
- [49] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **2001**, 42, 9929-9940.
- [50] W. Gianelli, G. Ferrara, G. Camino, G. Pellegati, J. Rosenthal, R.C. Trombini, *Polymer*, **2005**, 46, 7037-7046.
- [51] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer*, **2001**, 42, 9513-9522.
- [52] Y. Wang, F.-B. Chen, K.-C. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 100-112.
- [53] L. Zhu, M. Xanthos, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 1891-1899.
- [54] W. Lertwimolnum, B. Vergnes, *Polymer*, **2005**, 46, 3462-3471.
- [55] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, *Polymer*, **2005**, 46, 10237-10245.
- [56] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, **2000**, 28, 1-63.
- [57] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.C. Chung, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3516-3523.
- [58] C. M. Koo, M. J. Kim, M. H. Choi, S.O. Kim, I.J. Chung, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 88, 1526-1535.

- [59] G. Galgali, S. Agarwal, A. Lele, *Polymer*, **2004**, 45, 6059-6069.
- [60] J.-I. Weon, H.-J. Sue, *Polymer*, **2005**, 46, 6325-6334.
- [61] F.J. Medellin-Rodriguez, J.M. Mata-Padilla, B.S. Hsiao, M.A. Waldo-Mendoza, E. Ramirez-Vargas, S. Sanchez-Valdes, *Polymer Engineering & Science*, **2007**, 47, 1889-1897.
- [62] W. Xu, G. Liang, H. Zhai, S. Tang, G. Hang, W.-P. Pan, *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 1467-1474.
- [63] C. Ding, D. Jia, H. He, B. Guo, H. Hong, *Polymer Testing*, **2005**, 24, 94-100.
- [64] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polymer*, **2001**, 42, 9633-9640.
- [65] T.D. Fornes, P.J. Yoon, D.L. Hunter, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **2002**, 43, 5915-5933.
- [66] S. Limpanart, S. Khunthon, P. Taepaiboon, P. Supaphol, T. Srihirn, W. Udomkichdecha, Y. Boontongkon, *Materials Letters*, **2005**, 59, 2292-2295.
- [67] J. Zhang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie, *Thermochimica Acta*, **2005**, 430, 107-113.
- [68] J. Zhang, C.A. Wilkie, *Polymer*, **2006**, 47, 5736-5743.
- [69] A. Lezczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee, *Thermochimica Acta*, **2007**, 453, 75-96.
- [70] A. Lezczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee, *Thermochimica Acta*, **2007**, 454, 1-22.
- [71] S. Zhang, A.R. Horrocks, *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1517-1538.

- [72] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R.H. Jr Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 1866-1873.
- [73] A. Tidjani, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 87, 43-49.
- [74] M. Diagne, M. Gueye, L. Vidal, A. Tidjani, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 418-426.
- [75] J. Zhang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 298-304.
- [76] H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, M. Feng, M. Yang, Z. Shu, S. Yang, *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 85, 807-813.
- [77] A.B. Morgan, J.D. Harris, *Polymer*, **2003**, 44, 2313-2320.
- [78] J.W. Gilman, *In: Flame retardant polymer nanocomposites*, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, **2007**, 67-87. (ISBN: 978-0-471-73426-0).
- [79] G. Marosi, A. Marton, A. Szep, I. Csontos, S. Keszei, E. Zimonyi, A. Toth, X. Almeras, M. Le Bras, *Polymer Degradation and stability*, **2003**, 82, 379-385.
- [80] M.-J. Dumont, A. Reyna-Valencia, J.-P. Edmont, M. Bousmina, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 103, 618-625.
- [81] L.B. de Paiva, A.R. Morales, T.R. Guimaraes, *Materials Science and Engineering A*, **2007**, 447, 261-265.
- [82] L. Razafimahefa, S. Chlebicki, I. Vroman, E. Devaux, *Dyes and Pigments*, **2005**, 66, 55-60.
- [83] H. Fong, W. Liu, C.-S. Wang, R.A. Vaia, *Polymer*, **2002**, 43, 775-780.

- [84] S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, *75*, 397-402.
- [85] K. Yoon, M.B. Polk, B.G. Min, D.A. Schiraldi, *Polymer International*, **2004**, *53*, 2072-2078.
- [86] C. Ibanes, L. David, R. Seguela, C. Rochas, G. Robert, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2004**, *42*, 2633–2648.
- [87] J.-H. Chang, Y. U. An, S. J. Kim, *Polymer*, **2003**, *44*, 5635-5661.
- [88] J.-H. Chang, Y. U. An, S. C. Ryu, E.P. Giannelis, *Polymer Bulletin*, **2003**, *51*, 69-75.
- [89] J.-H. Chang, S.J. Kim, S. Im, *Polymer*, **2004**, *45*, 5171-5181.
- [90] J.-H. Chang, S. J. Kim, *Polymer Bulletin*, **2004**, *52*, 289-296.
- [91] J.-H. Chang, S. J. Kim, Y.L. Joo, S. Im, *Polymer*, **2004**, *45*, 919-926.
- [92] M.K. Mun, J.-C. Kim, J.-H. Chang, *Polymer Bulletin*, **2006**, *57*, 797-804.
- [93] W. Xiao, H. Yu, K. Han, M. Yu, *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, *96*, 2247-2252.
- [94] S. Solarski, F. Mahjoubi, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Coszach, M. Murariu, A. Silva Ferreira, M. Alexandre, P. Degee, P. Dubois, *Journal of Materials Science*, **2007**, *42*, 5105-5117.
- [95] S. Pavlikova, R. Thomann, P. Reichert, R. Mülhaupt, A. Marcincin, E. Borsig, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, *89*, 604-611.
- [96] X. Zhang, M. Yang, Y. Zhao, S. Zhang, X. Dong, X. Liu, D. Wang, D. Xu, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, *92*, 552-558.

- [97] M. Joshi, M. Shaw, B.S. Butola, *Fibers and Polymers*, **2004**, 5, 59-67.
- [98] M. Joshi, V. Viswanathan, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102, 2164-2174.
- [99] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, G. Smart, S. Zhang, T. R. Hull, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 106, 1707-1717.
- [100] Z. Mlynarcikova, D. Kaempfer, R. Thomann, R. Mülhaupt, E. Borsig, A. Marcincin, *Polymers for Advanced Technologies*, **2005**, 16, 362-369.
- [101] C. Houphouët-Boigny, C.J.G. Plummer, M.D. Wakeman, J.-A.E. Manson, *Polymer Engineering and Science*, **2007**, 47, 1122-1132.
- [102] *Polymer Blends Handbook, Volumes 1-2*, L.A. Utracki, **2002**, (ISBN 978-1-4020-1114-6).
- [103] M.U. Wahit, A. Hassan, A.R. Rahmat, Z.A. Mohd Ishak, *Journal of Elastomers and Plastics*, **2006**, 38, 231-247.
- [104] M.U. Wahit, A. Hassan, Z.A. Mohd Ishak, A.R. Rahmat, A. Abu Bakar, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **2006**, 19, 545-567.
- [105] M.U. Wahit, A. Hassan, A.R. Rahmat, J.W. Lim, Z.A. Ishak, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2006**, 25, 933-955.
- [106] W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaki, J. Karger-Kocsis, A.A. Apostolov, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 91, 175-189.
- [107] W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, J. karger-Kocsis, A.A. Apostolov, U.S. Ishiaki, *Polymer*, **2003**, 44, 7427-7440.
- [108] W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2005**, 43, 1198-1204.

- [109] W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2005**, 290, 122-127.
- [110] W.S. Chow, A. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, U.S. Ishiaku, *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 687-696.
- [111] X. Liu, Q. Wu, L.A. Berglund, J. Fan, Z. Qi, *Polymer*, **2001**, 42, 8235-8239.
- [112] S.C. Tjong, Y.Z. Meng, Y. Xu, *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 2330-2337.
- [113] Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan, *Polymer*, **2004**, 45, 5317-5326.
- [114] M. Feng, F. Gong, C. Zhao, G. Chen, S. Zhang, M. Yang, *Polymer International*, **2004**, 53, 1529-1537.
- [115] Q. Su, M. Feng, S. Zhang, J. Jiang, M. Yang, *Polymer International*, **2007**, 56, 50-56.
- [116] S.S. ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L.A. Utracki, *Polymer*, **2004**, 45, 8403-8413.
- [117] M. Gahleitner, B. Kretschmar, D. Pospiech, E. Ingolic, N. Reichelt, K. Bernreitner, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100, 283-291.
- [118] S. Bourbigot, S. Duquesne, *In: Flame retardant polymer nanocomposites*, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, **2007**, 131-162. (ISBN: 978-0-471-73426-0).
- [119] Y. Hu, L. Song, *In: Flame retardant polymer nanocomposites*, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, **2007**, 191-233. (ISBN: 978-0-471-73426-0)
- [120] S. Peeterbroeck, M. Alexandre, J.B. Nagy, C. Pirlot, A. Fonseca, N. Moreau, G. Philippin, J. Delhalle, Z. Mekhalif, R. Sporcken, G. Beyer, P. Dubois, *Composites Science and Technology*, **2004**, 64, 2317-2323.

- [121] F. Gao, G. Beyer, Q. Yuan, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 559-564.
- [122] P. Krawczak, *Techniques de l'Ingénieur*, **1999**, Dossier AM3510.
- [123] The Dow Chemical Company, (Accès : octobre 2007).
http://plastics.dow.com/plastics/eur/prod/polypropylene/poly_resins.htm
- [124] Polymer Handbook Third Edition, J. Brandrup, E.H. Immergut, 1989, V27-33 (ISBN: 0-471-244-7).
- [125] Southern Clay Products Inc., (Accès : octobre 2007)
http://www.scprod.com/product_bulletins.asp
- [126] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, K. Liu, W.-P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermochimica Acta*, **2001**, 376-368, 339-350.
- [127] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 2979-2990.
- [128] J.M. cervantes-UC, J.V ; Cauich-Rodriguez, H. Vasquez-Torres, L.F. Garfias-Mesias, D.R. Paul, *Thermochimica Acta*, **2007**, 457, 92-102.
- [129] F. Bellucci, G. Camino, A. Frache, A. Sarra, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 425-436.
- [130] J. Roeder, R.V.B. Olibeira, M.C. Gonçalves, V. Soldi, A.T.N. Pires, *Polymer Testing*, **2002**, 21, 815-821.
- [131] K. Yang, R. Ozisik, *Polymer*, **2006**, 47, 2849-2855.
- [132] Y.P. Khanna, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3298-3300.
- [133] S. Xie, S. Zhang, H. Liu, G. Chen, M. Feng, H. Qin, F. Wang, M. Yang, *Polymer*, **2005**, 46, 5417-5427.

- [134] B. Liu, C. Li, D. Zhao, J. Xu, Q. Fan, *Journal of Polymer Science Physics*, **2005**, 43, 378-382.
- [135] *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan, **1995**, 108-135 (ISBN: 1-56990-189-9).
- [136] T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, **2003**, 44, 3945-3961.
- [137] T.X. Liu, Z.H. Liu, K.X. Ma, L. Shen, K.Y. Zeng, C.B. He, *Composites Science and Technology*, **2003**, 63, 331-337.
- [138] X. Liu, X. Zhao, *Polymer*, **2004**, 45, 3819-3825.
- [139] P. Winberg, M. Eldrup, N.J. Pedersen, M.A. van Es, F.H.J. Maurer, *Polymer*, **2005**, 46, 8329-8249.
- [140] K. Hedicke, H. Wittich, C. Mehler, F. Gruber, V. Alstädt, *Composites Science and Technology*, **2006**, 66, 571-575.
- [141] E. Picard, A. Vermogen, J.-F. Gérard, E. Espuche, *Journal of Membrane Science*, **2007**, 292, 133-144.
- [142] V.B.F. Mathot, *In: Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, V.B.F. Mathot, **1994**, 232-233 (ISBN: 3-446-17511-3).
- [143] C. Nicodeau, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique, **2005**.
- [144] *Polymer Handbook Fourth Edition*, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, 1999, V132 (ISBN: 0-471-166628-6).
- [145] D.S. Homminga, B. Goderis, V.B. Mathot, G. Groeninckx, *Polymer*, **2006**, 47, 1630-1639.

- [146] G. Zhang, Y. Li, D. Yan, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2004**, 42, 253-259.
- [147] G-X. Chen, H-S. Kim, E.-S. Kim, J-S. Yoon, *Polymer*, **2005**, 46, 11829-11836.
- [148] N. Zeng, S.L. Bai, C.G'. Sell, J-M.Hiver, Y.W. Mai, *Polymer International*, **2002**, 51, 1439-1447.
- [149] M. Afshari, R. Kotek, M.H. Kish, H.N. Dast, B.S. Gupta, *Polymer*, **2002**, 43, 1331-1341.
- [150] The New Encyclopaedia Britannica, 15^e Edition, Volume 5, P.B. Norton, J.J. Esposito, **1994**, 429 (ISBN : 0-85229-591-X).
- [151] Encyclopaedia Universalis, Chapitre 4, Bertollucci-Cartier, **2002**, 965.
- [152] F.M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 70-84.
- [153] A. Yasmin, J-J. Luo, I.M. Daniel, *Composites Science and Technology*, **2006**, 66, 1179-1186.
- [154] G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu, J. Lu, P. Wang, X. Chen, *Carbon*, **2004**, 42, 753-759.
- [155] HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES, Properties, Processing and Applications, H.O. Pierson, **1993**, 44 (ISBN: 0-8155-1339-9)
- [156] TIMCAL GRAPHITE & CARBON (Accès : octobre 2007)
<http://www.timcal.com/SCOPI/Group/timcal/tim01cor.nsf>
- [157] T.G. Gopakumar, D.J.Y.S. Pagé, *Polymer Engineering and Science*, **2004**, 44, 1162-1169.

- [158] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Polymer*, **2003**, 44, 2373-2377.
- [159] F.M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and stability*, **2005**, 89, 70-84.
- [160] R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, J. Heckova, *European Polymer Journal*, **2006**, 42, 2185-2191.
- [161] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad; J. Douglas, *Macromolecular Rapid Communications*, **2002**, 23, 761-765.
- [162] A. Vassilou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, S.Y. Stavrev, A. Docoslis, *Composites Science and Technology*, **2008**, 68, 933-943.
- [163] P. Vernier, *Techniques de l'Ingénieur*, **1992**, Dossier : A3231.
- [164] S. Bahadur, D. Gong, *Wear*, **1992**, 158, 41-59.
- [165] Z. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai, L. Liu, *Carbon*, **2008**.
- [166] K. Al-Malah, B. Abu-Jdayil, *Applied Clay Science*, **2007**, 37, 90-96.
- [167] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer*, **2004**, 45, 4227-4239.
- [168] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, In : *Plastics Flammability Handbook*, J. Troitzsch, 2004, 173-188. (ISBN 1-56990-356-5).
- [169] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne, *Techniques de l'Ingénieur*, **2006**, Dossier : AM 5330.
- [170] J. Brossas, *Techniques de l'Ingénieur*, **1999**, Dossier : AM 3237.

- [171] A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, E. Leroy, *Materials Letters*, **2005**, 59, 36-39.
- [172] A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 344-352.
- [173] F.R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1813-1823.
- [174] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D. Tabuani, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 2275-2281.
- [175] P.R. Hornsby, C.L. Watson, *Polymer Degradation and Stability*, **1990**, 30, 73-87.
- [176] Z. Osawa, *Polymer Degradation and Stability*, **1988**, 20, 203-236.
- [177] S.V. Levchik, G.F. Levchik, G. Camino, L. Costa, A.I. Lesnikovich, *Fire and Materials*, **1996**, 20, 183-190.
- [178] M. Bernard, In: *Cours de chimie minérale, 2^e Edition*, Dunod, **2005**, 333-347. (ISBN : 2-10-049479-1).
- [179] F. Gallais, In: *Chimie minérale théorique et expérimentale*, Masson & Cie, **1950**, 689-699.
- [180] A-C. Gaillot, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse, **2002**.
- [181] Q. Zhao, Thesis, Drexel University, The Thermal Stability and Catalytic Application of MnO_x-ZrO₂ Oxide Powders, **2004**.
- [182] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, In: *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*, EDP Sciences, 2000, 8-22. (ISBN : 2-86883-472-8).

- [183] J.-F. Marucco, *In: Chimie des solides*, EDP Sciences, **2004**, 209-211.(ISBN : 2868836739).
- [184] J.-F. Marucco, *In: Exercices de chimie des solides*, EDP Sciences, **2006**, 60-61. (ISBN :1429472154).
- [185] S. Fritsch, A. Navrotsky, *Journal of the American Ceramic Society*, **1996**, 79, 1761-1768.
- [186] B. Gillot, M. El Guendouzi, M. Laarj, *Materials Chemistry and Physics*, **2001**, 70, 54-60.
- [187] M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari, *Thermochimica Acta*, **1998**, 311,97-103.
- [188] B. Donkova, D. Mehandjiev, *Thermochimica Acta*, **2004**, 421, 141-149.
- [189] V.V. Boldyrev, *Thermochimica Acta*, **2002**, 388, 63-90.
- [190] P. Mareri, S. Bastide, N. Binda, A. Crespy, *Composites Science and Technology*, **1998**, 58, 747-752.
- [191] Y. Liang, X. Xia, Y. Luo, Z. Jia, *Materials Letters*, **2007**, 61, 3269-3272.
- [192] E. Reynaud, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Etude des relations Structure-Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques, **2000**.
- [193] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1064-1070.
- [194] F. Carrasco, P. Pagès, *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 61, 187-197.

[195] P. Claudy, *In: Analyse calorimétrique différentielle-Théorie et application de la d.s.c.*, **2005**, 261-278.

[196] T. Ozawa, *Bulletin of the chemical society of Japan*, **1965**, 38, 1881-1886.

[197] Y. Chen, Q. Wang, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 280-291.

Mise en œuvre et propriétés mécaniques, thermiques et de tenue au feu de filaments à base de polypropylène chargé en nanoparticules.

Résumé – Le textile français est une industrie très concurrencée où les différents acteurs cherchent à se démarquer en améliorant ou en apportant de nouvelles propriétés à leurs produits. Le coût restant une préoccupation majeure, le PP, polymère présentant un compromis coût / propriété intéressant, est donc largement utilisé. Différentes voies existent alors pour le fonctionnaliser. L'une d'elle consiste à lui adjoindre des charges. Toutefois, la taille et le taux de particules communément ajoutés pour atteindre des propriétés satisfaisantes provoquent des difficultés de mise en œuvre lors de l'étape de filage en voie fondue. De par leurs caractéristiques (taille et quantité nécessaire), les nanoparticules offrent une alternative intéressante à explorer.

Des mélanges PP / Argile ont été préparés avec une extrudeuse bi-vis avant d'être filés. Une forte diminution des propriétés d'allongement des filaments en présence d'argile, imputable sans doute à sa faible délamination, nous a amenés à envisager la réalisation de mélanges ternaires (PP / PA6 / Argile). La morphologie spécifique de tels mélanges a toutefois rendu impossible leur mise en œuvre sous forme de filaments pour un taux de charge supérieur à 1%.

Des filaments de PP chargé en argile et en graphite ainsi que des filaments de PP chargé en nanoparticules à base de manganèse ont également été produits pour évaluer leurs propriétés thermiques et mécaniques. Toutes les nanocharges testées ont entraîné une amélioration de la stabilité thermique du PP sous air. Pour finir, les filaments réalisés ont été utilisés pour produire des étoffes maillées, dont les propriétés feu ont été étudiées à l'aide d'un calorimètre à cône.

Processing and mechanical, thermal properties and fire resistance of polypropylene filaments filled with nanoparticles.

Abstract – The french textile industry meets stiff competition. The firms try to differentiate themselves by improving or adding new properties to their products. The cost remaining a major concern, PP, polymer with an interesting compromise cost / ownership, is therefore widely used. Different ways exist to functionalize this polymer. One of them is to add fillers. However, the size and rate of particles commonly added to achieve satisfactory properties cause difficulties during the melt spinning process. Due to their characteristics (size and filler rate), nanoparticles offer an interesting alternative to explore.

Blends PP / Clay were prepared with a twin-screw extruder before being spun. A strong decrease in the elongation properties of filaments in the presence of clay, probably due to its low exfoliation, brings us to consider the preparation of ternary blends (PP / PA-6 / Clay). However, it was not possible to spin these blends for a filler rate higher than 1 wt% due to their specific morphologies. Filaments of PP filled with clay and graphite and filaments of PP filled with based manganese nanoparticles have also been produced to assess their mechanical and thermal properties. Under air, thermal stability of PP has been improved with all tested fillers. And finally, the filaments made were used to produce knitted fabrics, whose fire properties have been studied with a cone calorimeter.

Discipline – Energétique

Mots clés – Filage par voie fondue (*melt spinning*), polypropylène (PP), polyamide-6 (PA-6), propriétés mécaniques (mechanical properties), propriétés thermiques (thermal properties), propriétés feu (*fire properties*), nanoparticules (*nanoparticles*)

Laboratoires d'accueil

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX),

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries

Textiles (ENSAIT)

2 allée Louise et Victor Champier – BP 30329

59056 Roubaix Cedex 01

Tél : +33.(0).20.25.64.56

