

UNIVERSITE Saad Dahlab BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Industrielle



Structuration par cisaillement et rhéologie des systèmes
polymères complexes

Présentée par

Salim HAMMANI

Devant le jury composé de :

S. Moulay	Professeur, U. Saad Dahlab Blida	Président
O. Bouras	Professeur, U. Saad Dahlab Blida	Examineur
M. Krea	Professeur, U. Medéa	Examineur
M. Lounis	Professeur, U. El Khemis	Examineur
N. Moulai-Mostefa	Professeur, U. Medéa	Directeur de Thèse
L. Benyahia	Professeur, U. Maine France	Co-Directeur de Thèse

Blida, Novembre 2013

RESUME

Cette étude est focalisée sur la structuration des mélanges de polymères immiscibles (binaire et ternaire). On s'est intéressé particulièrement au mélange polypropylène/polycarbonate (PP/PC), en étudiant l'influence de l'incorporation du PP dans le PC sur les propriétés de leurs mélanges. Les techniques de caractérisation ont montré que la morphologie est très influencée par la concentration de la phase dispersée. Les modules dynamiques et la viscosité complexe du mélange enregistrent des comportements rhéologiques très variés et obéissent à la loi NPDB. L'incorporation du PP à faible quantité dans le PC montre des propriétés rhéologiques exceptionnelles d'où le mélange enregistre une élasticité plus élevée par rapport aux deux constituants formant le mélange. La température de la mise en œuvre est un paramètre très important qui influence la formation de la morphologie co-continue. La structuration des mélanges de polymères est une méthode très répandue dans le domaine des matériaux. Le couple modèle choisi est le polypropylène/polystyrène (PP/PS). Ce choix est basé sur les propriétés thermiques de chaque constituant, d'où une plage importante de températures entre celle de transition vitreuse du PS et celle de fusion du PP. La technique adoptée se résume en un refroidissement dynamique avec une visualisation en deux dimensions (2D) des mélanges. Les résultats ont montré que la taille de la phase dispersée obtenue par MEB est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement pour les deux cas (refroidissement statique et dynamique). Cependant une anomalie est enregistrée, à cisaillement fort, la taille de la phase augmente. Ce phénomène est peut-être dû aux forts cisaillements, ce qui favorise le glissement de la phase dispersée dans la matrice. La dernière partie est dédiée à l'étude des nanocomposites; le noir de carbone est incorporé avec différentes concentrations dans le mélange PP10/PS90. Cette incorporation a permis de diminuer le taux de noir de carbone de 20% dans la matrice PS à 4% dans l'émulsion PP/PS pour atteindre le seuil de percolation. Les résultats de la thermogravimétrie ont montré que l'ajout des nanoparticules NC dans le mélange polymère a un impact significatif sur la stabilité des nanocomposites. La stabilité augmente avec l'augmentation du taux de NC dans le mélange.

ملخص

ينصب اهتمام هاته الرسالة على دراسة بنية الخلائط البوليمرية غير المتجانسة (ثنائية و ثلاثية البناء). ميدنيا كان الإهتمام بالمزيج (PP/PC) عن طريق دراسة تأثير كمية المادة المضافة على خصائص الخليط . تقنيات التوصيف تبين أن مورفولوجيا الخليط تتأثر بشدة أثناء زيادة المادة المضافة داخل المزيج مثلما بينت المعاملات الديناميكية والزوجة المعقدة سلوكيات ريولوجية متعددة لهذا الخليط وتخضع إلى القانون PNB. إدماج كميات منخفضة PP في PC/PP يظهر خصائص ريولوجية استثنائية وهذا لكون الخليط يسجل أعلى مرونة من المادتين المكونتين له . درجة حرارة المزج تعد عامل أساسي لإعطاء الحالة النهائية للمزيج . هيكله خلائط المبلمرات تعد الطريقة الأكثر إنتشارا في ميدان إنتاج المواد المبلمرة. الزوج المبلمر المثالي المختار لهاته الدراسة هو PP/PS ويستند هذا الإختيار على أساس الخصائص الحرارية لكل مكونات الخليط ويعود هذا إلى وجود مجال واسع بين درجة حرارة التحول الزجاجي لPS ودرجة حرارة الإنصهار لPP. تتلخص تقنية هيكله الخليط المعتمدة في تبريد ديناميكي ومشاهدته عن طريق المجهر الإلكتروني (ثنائي الأبعاد). النتائج المحققة مثيرة للإهتمام حيث أن شكل المادة المضافة التي تحصلنا عليه متناسب عكسيا مع سرعة دوران اللولب وهذا لكلا التقنيتين (تبريد ديناميكي وساكن). لقد تم تسجيل حالة استثنائية بحيث في حالة سرعة كبيرة حجم المادة المضافة يزداد من جديد و هذا قد يكون راجعا إلى السرعة العالية المتسببة في إنزلاق المادة المضافة. الجزء الأخير لهذه الرسالة كرس لدراسة المركبات النانومترية بإضافة أسود الكربون بكميات مختلفة إلى المزيج PP10PS90. مكنت الإضافة من تخفيض نسبة الكربون الأسود من 20% في الحاضنة PS إلى 4% في المزيج PP/PS وهذا للوصول إلى عتبة منع التسرب. النتائج المحققة عن طريق

تيرموغرافيمتري تبين أن إضافة الجزيئات النانومترية داخل المزيج لها أثر كبير على استقرار المركبات النانومترية. الإستقرار يزداد بإزدياد كمية NC داخل المزيج.

Abstract

This study is focused on the structuring of immiscible polymer blends (binary and ternary). The effect of incorporation of polypropylene (PP) in polycarbonate (PC) matrix was investigated. Characterization techniques have shown that the morphology is strongly influenced by the concentration of the dispersed phase of the blends. The dynamic modulus and the complex viscosity of the blend modified the rheological behaviors and obey to the negative NPDB behavior. The incorporation of low quantities of PP in the PC matrix shows exceptional rheological properties of the blend. Where blend elasticity is relatively higher than the two components of the blend. The extrusion temperature is a very important parameter that influences the formation of co-continuous morphology. The structuring of polymer blends is a very common method in the field of materials. The selected blend model to accomplish this study is PP/PS, this choice was based on the thermal properties of each component, where a large temperature range between the glass transition temperature of the PS and the melting temperature of the PP. The technique adopted is a static and dynamic cooling followed by viewing the blends on two dimensions (2D). The results were spectacular; the size of the dispersed phase obtained by SEM is inversely proportional to the shear rate for the two cases (static and dynamic cooling). An anomaly is recorded where high shear, the size of the phase increases. This phenomenon may be due to high shear, which facilitates the slippage of the dispersed phase in the matrix. The last part is dedicated to the study of the effect of carbon black (CB) nanoparticle on the emulsion polymer blend PP10/PS90. This incorporation reduces the amount of carbon black by 20wt% in the PS matrix to 4wt% in the PP/PS emulsion to reach the percolation threshold. The result of thermogravimetry showed that the addition of CB nanoparticles in the polymer blend has a significant impact on the stability of nanocomposites. The stability of the blend increases with the increase in the CB.

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'une collaboration étroite entre notre laboratoire (Laboratoire d'Analyse Fonctionnelle et Procédé Chimique- LAFPC) de l'Université de Blida et le laboratoire (Polymère Colloïde interface-PCI) de l'université du Maine (France). Ce travail est financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique (Algérie) (programme –PNE- de bourses de formation et de perfectionnement à l'étranger au profit des Enseignants-Chercheurs Algériens).

Mes remerciements vont à mes directeurs de thèse Monsieur N. Moulai-Mostefa, Professeur à l'Université de Médéa, et Monsieur L. Benyahia, Professeur au PCI Université du Maine, pour m'avoir confié ce travail, pour leurs encouragements, leur rigueur et de m'avoir soutenu tout au long du parcours de préparation de cette thèse. Mes chaleureux remerciements vont également au Professeur J.F. Tassin qui m'a accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier M^r S. Moulay Professeur à l'Université de Blida, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. De même, je tiens à présenter toute ma gratitude et ma reconnaissance aux membres de jury, M^r O. Bouras, Professeur à l'Université de Blida, M^r M. Krea, Professeur à l'Université de Médéa et M^r. M. Lounis, Professeur à l'Université de Khemis-Miliana, pour avoir accepté de juger et de critiquer ce travail de thèse.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Monsieur Jean Luc Moneger, Ingénieur et Magalie Martin, Technicienne au Laboratoire PCI, de m'avoir aidé dans la caractérisation des échantillons (DSC, ATG et SEC).

Je remercie également l'ensemble du personnel du Laboratoire PCI (chercheurs, enseignants, techniciens, secrétaires) que j'ai côtoyé pendant mon séjour pour la bonne humeur et leurs compétences.

Un grand merci est également adressé à mes amis du laboratoire, A. Hadj-Sadok, M. Boufarguine et R. Sellak.

Je souhaite remercier aussi mes amis et collègues de travail : M. Kars, A. Boulahouache, R. Aiad et M. Fettaka.

Je remercie infiniment mes parents et ma famille qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.

Un dernier clin d'œil pour ma femme et mes enfants pour m'avoir encouragé dans les chemins que j'ai choisis et pour m'avoir supporté pendant cette période si particulière.

Dédicace

À mes parents

À ma femme et mes enfants

À mes frères et sœurs

À toute ma famille

Symboles et abréviations

EPDM	Ethylène-propylène-diène monomère
EPR	Elastomère éthylène-propylène
LCP	Polymère cristal liquide
LDPE	Polyéthylène à basse densité
LLDPE	Polyéthylène à basse densité linéaire
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PDB	Positive Deviation Behavior
PP	Polypropylène
iPP	Isotactique polypropylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PPE	Polypropylène éthylène
PS	Polystyrène
NC	Noir de carbone
Ca	Nombre capillaire
Ca*	Nombre capillaire réduit
Ca _{crit}	Nombre capillaire critique
E _a (T ₀)	Energie d'activation apparente de l'écoulement
K	Paramètre contenant l'effet lubrifiant de l'interface
K''	Degré de pénétration de l'échantillon dans le volume poreux
K'	Indice de consistance du fluide
L	Epaisseur d'une couche
N	Nombre de motifs par chaîne
N _e	Nombre de motif entre enchevêtrement
PDB	Positive Deviation Blend
NDB	Negative Deviation Blend
NPDB	Negative Positive Deviation Behavior
N _e	Nombre de motif entre enchevêtrement
L	Epaisseur de la couche
G _M *	Module dynamique complexe du mélange
G _m *	Module dynamique complexe de la matrice

G'	Module d'élasticité
G''	Module de perte
G^*	Module dynamique complexe
R	Constante des gaz parfaits
R_g	Rayon de giration des deux homopolymères
T	Température absolue
T_C	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_{gi}	Température de transition vitreuse du polymère i
T_{ref}	Température de référence
THF	Tétrahydrofurane
TTS	Time Temperature superposition
V_{acc}	Volume accessible
V_e	Volume d'éluion d'une macromolécule
V_i	Volume interstitiel
V_p	Volume poreux
V_r	Volume de référence
V_1	Volume molaire du constituant 1
W_i	Taux massique du polymère (i).
ω_1	Fréquence de cisaillement
Z	est en fonction de $\eta_r, N, N_e, \zeta, a_1, b, \eta_d, \eta_l$, de rayon des gouttelettes R et du taux d'enchevêtrement à l'interface
Z_1 et Z_2	définis à partir des volumes molaires V_1 et V_2 des constituants 1 et 2 et du volume de référence V
a_1	Épaisseur de la couche lubrifiante [75].
a_T	Facteur de glissement horizontal
b_T	Facteur de glissement vertical
b	Longueur du monomère.
d_n	Diamètre moyen en nombre
d_w	Diamètre moyen en poids
I_p	Indice de polymolécularité
I_p	Coefficient de polydispersité
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_i	Masse molaire des i familles d'espèces
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en poids
m	Indice de pseudoplasticité

m'	Indice d'écoulement limite à fort gradient de vitesse (Carreau-Yasuda)
m_f	Masse finale de l'échantillon
m_i	Masse initiale de l'échantillon
l_e	Longueur d'extrapolation de De Gennes
h	L'entrefer
τ^*	Contrainte de cisaillement
θ^*	L'angle de cisaillement
δ	L'angle de déphasage
φ_i	Fraction volumique du polymère (i)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
η^*	Viscosité complexe
γ^*	La déformation angulaire
η_∞	Viscosité Newtonienne à gradient de vitesse infini
η_I	Viscosité de l'interface
η_M	Viscosité du mélange
η_{app}	Viscosité apparente
η_d	Viscosité de la phase dispersée
η_m	Viscosité de la matrice
$\eta_{mél}$	Viscosité du mélange
η_r	Rapport de viscosité
η	Viscosité
λ'	Coefficient de Lin [68]
λ	Temps caractéristique de la transition entre le régime Newtonien et le Régime pseudoplastique
φ_d	Fraction volumique de la phase disperse
φ_m	Fraction volumique de la matrice
χ_{12}	Paramètre d'interaction binaire de Flory-Huggins
χ_c	Taux de cristallinité
ΔG_m	Enthalpie libre du mélange
Γ	Tension interfaciale
ΔH_c	L'enthalpie de cristallisation
ΔH_m	Enthalpie du mélange
ΔH_f°	Enthalpie théorique de fusion du polymère 100% cristallin
ΔH_f	Enthalpie de fusion du polymère semi cristallin
ΔS_m	Entropie du mélange

Φ_1 et Φ_2	Fractions volumiques du constituant 1 et 2
ω	Fréquence d'oscillation
k	Paramètre correspondant au rapport des coefficients d'expansion thermique des deux polymères au passage de leur transition vitreuse
ζ	Facteur de friction
σ	Contrainte de cisaillement

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1	
RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Introduction	5
1.2. Les mélanges de polymères.....	5
1.2.1. Classification des mélanges de polymères.....	6
1.2.1.1. Mélange miscible.....	7
1.2.1.2. Mélange immiscible.....	7
1.2.1.3. Mélange compatible.....	8
1.2.2. Les avantages des mélanges de polymères.....	8
1.2.3. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	8
1.2.4. Facteurs de miscibilité et d'immiscibilité.....	10
1.3. Evolution de la morphologie pendant l'écoulement.....	11
1.3.1. Stabilité de la morphologie dans les mélanges de polymère.....	13
1.3.1.1. La rupture de la gouttelette dans une matrice.....	13
1.3.1.2. Évolution de la coalescence dans un mélange de polymères.....	14
1.3.2. Facteurs influençant l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères.....	15
1.4.2.1 Rapport de viscosité.....	15
1.4.2.2 Tension interfaciale.....	16
1.4.2.3 Temps de mélangeage.....	17
1.4.2.4 Conditions de mélangeage.....	19
1.4.2.5 Procédé de mise en œuvre.....	20
1.4.2.6 Effet de la composition.....	20
1.4. Rhéologie des mélanges de polymères immiscibles.....	20
1.4.1. Développement des équations constitutives des mélanges de polymères.....	22
1.4.2. Tension interfaciale dans les mélanges de polymères immiscibles.....	23
1.4.2.1. Classification des interfaces de mélanges : rôle de l'interface.....	23

1.4.2.2. Glissement interfaciale dans les mélanges de polymères.....	24
1.4.3. Modélisation du comportement rhéologique.....	27
1.4.4. Dynamique d'une goutte dans une matrice.....	28
1.5. Les polymères chargés.....	31
1.5.1. Intérêt du développement des polymères chargés.....	31
1.5.2. Influence des charges sur la structure.....	32
1.5.3. Les nanocomposites.....	33
1.6. Conclusion.....	33

CHAPITRE 2

MATERIELS, PROCEDURES EXPERIMENTALES DE MISE EN FORME ET METHODES DE CARACTERISATION

2.1. Introduction.....	34
2.2. Les matériaux utilisés.....	34
2.3. Outils de mise en œuvre des mélanges de polymères.....	38
2.3.1. Procédé d'extrusion.....	38
2.3.2. L'extrudeuse.....	40
2.3.3. Caractéristiques techniques de l'extrudeuse.....	40
2.4. Méthode et technique de caractérisation des polymères et de ces mélanges.....	40
2.4.1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	41
2.4.1.1. Principe de la méthode.....	41
2.4.1.2. Appareillage et méthodes de caractérisations.....	42
2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
2.4.2.1. Principe de la méthode.....	42
2.4.2.2. Appareillage et méthode de visualisation.....	43
2.4.3. Méthodes thermiques de caractérisation.....	44
2.4.3.1. Analyse calorimétrique différentielle.....	44
2.4.3.1.1. Principe de la méthode.....	44
2.4.3.1.2. Appareillage et mise en œuvre	45
2.4.3.2. Méthode thermogravimétriques.....	47
2.4.3.2.1. Principes de la méthode.....	47
2.4.3.2.2. Appareillage et méthodes de caractérisation.....	47

2.4.4. Rhéologie à l'état fondu (Géométrie plan-plan).....	47
2.4.4.1. Principe de la méthode.....	47
2.4.4.2. Appareillages de mesure des propriétés rhéologiques.....	51
2.5. Préparation des mélanges de polymères.....	51
2.6. Détermination de la cocontinuité par gravimétrie.....	52

CHAPITRE 3

ETUDE DES MELANGES BINAIRES PP/PC

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE SUR LE COMPORTEMENT MORPHOLOGIQUE, THERMIQUE ET RHEOLOGIQUE

3.1. Introduction.....	54
3.2. Les matériaux utilisés.....	55
3.3. Résultats et discussions.....	55
3.3.1. Chromatographie d'exclusion stérique.....	55
3.3.2. Morphologie développée durant l'extrusion.....	56
3.3.3. Propriétés viscoélastiques des polymères et ces mélanges.....	58
3.3.3.1. Domaine linéaire des matériaux purs.....	59
3.3.3.2. Caractérisation sur une large plage fréquentielle.....	61
3.3.3.3. Stabilité des polymères de base.....	63
3.3.4. Comportement rhéologique des mélanges PP/PC.....	64
3.3.5. Etude de la cocontinuité dans le mélange PP/PC.....	68
3.3.6. Effet de la température sur les propriétés rhéologiques.....	68
3.3.7. Influence du taux de cisaillement sur les propriétés rhéologiques du mélange.....	70
3.4. Analyse de la continuité par gravimétrie.....	71
3.5. Analyse calorimétrique différentielle.....	73
3.5.1. Matériaux polymères purs.....	73
3.5.2. Influence de la vitesse de chauffe sur la cristallinité du PP.....	74
3.5.3. Effet de traitement thermomécanique sur la cristallinité du PP.....	75
3.5.4. Thermogrammes des mélanges PP/PC.....	77
3.6. Analyse thermogravimétrique.....	80
3.6.1. Comportement thermique de dégradation du mélange PP/PC.....	80
3.6.2. Analyse des résultats DTG.....	82
3.7. Conclusion.....	84

CHAPITRE 4
MICROSTRUCTURATION DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES
PAR REFROIDISSEMENT DYNAMIQUE

4.1. Introduction.....	86
4.2. Rappels sur la morphologie des mélanges de polymères et leur structuration.....	86
4.3. Partie expérimentale.....	90
4.3.1. Matériaux polymères.....	90
4.3.2. Méthode de préparation des mélanges et de leur caractérisation.....	91
4.3.3. Rhéologie des matériaux de base.....	92
4.3.4. Reproductibilité des résultats.....	93
4.3.5. Comparaison entre les résultats obtenus par RDAII et RS100.....	93
4.3.6. Influence de la méthode de préparation.....	94
4.4. Résultats expérimentaux.....	95
4.4.1. Influence de la concentration de la phase dispersée.....	95
4.4.1.1. Influence sur la morphologie des échantillons.....	95
4.4.1.2. Influence du taux de PP sur la rhéologie des échantillons.....	98
4.4.2. Influence du rapport de viscosité sur le mélange PP/PS.....	100
4.4.2.1. Influence sur la morphologie des mélanges	100
4.4.2.2. Influence sur la rhéologie des mélanges.....	101
4.4.3. Influence de la vitesse d'extrusion sur le mélange PP3PS (10-90).....	101
4.4.3.1. Influence sur la morphologie des mélanges.....	101
4.4.3.2. Influence sur la rhéologie des mélanges.....	102
4.4.4. Influence de la vitesse de cisaillement sur la propriété du mélange PP0.9/PS (10-90).....	103
4.4.4.1. Avec refroidissement en statique ($\eta_r = 4$).....	103
4.4.4.2. Avec refroidissement dynamique.....	106
4.4.5. Dépendance des propriétés viscoélastiques à la température.....	114
4.4.6. Influence de la vitesse d'extrusion sur le couple de rotation et la viscosité.....	115
4.5. Conclusion.....	117

CHAPITRE 5
EFFET DU TAUX DE NANOPARTICULES SUR LE DEVELOPPEMENT DES
MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES

5.1. Introduction.....	119
5.2. Rappels sur les composites.....	121
5.3. Etude expérimentale.....	122
5.3.1. Matériaux utilisés.....	122
5.3.2. Méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites....	122
5.3.2.1. Préparation des nanocomposites.....	122
5.3.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	123
5.3.2.3. Balayage en calorimétrie différentielle.....	123
5.3.2.4. Analyse thermogravimétrique.....	123
5.3.2.5. Mesures rhéologiques.....	124
5.4. Résultats et discussions.....	124
5.4.1. Influence de la concentration en NC sur la morphologie.....	124
5.4.2. Propriétés thermiques des nanocomposites.....	126
5.4.3. Mesures rhéologiques.....	128
5.4.4. Stabilité thermique des nanocomposites.....	131
5.5. Conclusion.....	133
Conclusion générale.....	135
Bibliographie	
Annexes	

LISTE DE FIGURES ET ILLUSTRATIONS

Figure 1.1	Interrelations dans la nomenclature des mélanges de polymères	06
Figure 1.2	Différents comportements de mélanges de polymères	07
Figure 1.3	Effet de la composition sur les morphologies générées: sphères de A dans la matrice B, (b) cylindres de A dans la matrice B, (c) alternance des lamelles A et B, (d) cylindres de B dans la matrice A, (e) sphères de B dans la matrice A	12
Figure 1.4	Etapes principales du phénomène de coalescence.	14
Figure 1.5	Diagramme de l'évolution de la morphologie d'un mélange A/B en fonction de la composition, rapport de viscosité et temps de mélangeage : (a): $\eta_r = 0.03$, (b): $\eta_r = 1$.	18
Figure 1.6	Les trois types de comportement viscosité-concentration volumique des mélanges.	24
Figure 1.7	Schéma simplifié de la discontinuité du cisaillement à l'interface entre deux polymères immiscibles.	25
Figure 1.8	Comparaison de l'effet du rapport de viscosité sur la valeur du nombre capillaire critique dans un système en cisaillement et un système élongationnel.	30
Figure 2.1	Echelles d'espace pour le noir de carbone	38
Figure 2.2	Représentation schématique des interactions faisceau-surface échantillon.	43
Figure 2.3	Exemple de la trace DSC d'un polymère amorphe (PC) et d'un polymère semi-cristallin (PP)	45
Figure 2.4	Principe du cisaillement plan-plan.	48
Figure 2.5	Balayage en déformation du mélange PP90/PC10 à la température de test de 200°C et à la fréquence de 100rad/s.	49
Figure 2.6	Variation des modules élastique et visqueux et la viscosité complexe en fonction de la fréquence.	50
Figure 3.1	Micrographes MEB du mélange PP/PC avec différentes concentrations: a(90/10), b (80/10), c (70/30), d (60/40) vue longitudinale et transversale, e (50/50), f (40/60), g (30/70), h (20/80)	57
Figure.3.3	Evolution des paramètres viscoélastique en fonction de la fréquence à 200°C des matériaux PP et PC	59
Figure 3.2	Evolution de G' , G'' et $\tan(\delta)$ du polypropylène en fonction du taux de déformation (200°C et 100rad/s).	60
Figure3.4	Courbes maîtresses de G' , G'' et η^* en fonction de la fréquence à la température de référence de 210°C : (a) PP, (b) PC.	62
Figure 3.5	Evolution de (a_T) et (b_T) en fonction de la température	63
Figure 3.6	Variation des modules dynamiques en fonction du temps des matériaux purs	64
Figure 3.7	Influence de la composition du mélange PP/PC sur les propriétés rhéologiques.	65
Figure 3.8	Module d'élasticité et viscosité complexe en fonction de la composition des mélanges PP/PC à 0.1rad/s et 200°C.	68
Figure.3.9	Effet de la température sur les propriétés rhéologiques en isochronal ($w=1$ rad/s) des polymères PP et PC et le mélange PP50PC50 à une déformation appliquée de 10%: (a) $G'(T)$ and	69

	$\eta'(T)$	
Figure 310	Diagramme Cole-Cole de la viscosité complexe des échantillons cisailés PP70PC30	71
Figure 3.11	Evolution de l'extraction du polycarbonate en fonction du temps dans différents mélanges: PP40PC60, PP50PC50, PP60PC40.	72
Figure 3.12	Micrographes MEB des mélanges PP40PC60 après extraction de la phase PC extrudés à 200°C and 250°C respectivement.	73
Figure 3.13	Thermogrammes des échantillons PP et PC	74
Figure 3.14	Thermogrammes DSC du polypropylène subit différentes vitesses de chauffe et de refroidissement.	74
Figure 3.15	Thermogramme DSC du polypropylène traité et pur.	76
Figure 3.16	Thermogrammes DSC, (a) pics de cristallisation, (b) pics de fusion pour le PP et le PC et les mélanges PP/PC.	78
Figure 3.17	Variation des températures de fusion et de cristallisation et la cristallinité en fonction du taux de polypropylène dans le mélange.	79
Figure 3.18	Courbes thermogravimétrique et sa dérivée du polypropylène et du polycarbonate.	80
Figure 3.19	Evolution de la masse des mélanges PP/PC en fonction de la température sous une atmosphère d'azote	81
Figure 3.20	Graphes DTG du PP pur, PC pur et ces mélanges sous une atmosphère d'azote	81
Figure 3.21	Courbes de thermogravimétrie des constituants mélangés et non mélangés: a) PP20PC80, b) PP60PC40, c) PP20PC80 et d) PP40PC60.	83
Figure 4.1	Schéma descriptif de formation de filament et de rupture pendant le cisaillement.	88
Figure 4.2	Thermogrammes DSC du polypropylène à différents grades	91
Figure 4.3	Evolution du module élastique et de la viscosité dynamique pour l'ensemble des polymères	92
Figure 4.4	Variation des propriétés rhéologiques pour trois mélanges identiques PP3PS (10-90).	93
Figure 4.5	Evolution des paramètres rhéologiques dans deux rhéomètres différents pour le polypropylène et un mélange PP3PS (10-90).	94
Figure 4.6	Micrographes du mélange PP3PS (20/80) extrudé et extrudé+pressé.	95
Figure 4.7	Description de la barrette résultante de l'extrusion et les deux sens photographie par MEB.	95
Figure 4.8	Micrographes représentant l'effet de la concentration du PP (10-20-30% en poids) sur la taille et la forme de la phase dispersée : face perpendiculaire et face transversale	96
Figure 4.9	Variation de d_n et d_w en fonction de la concentration de la phase dispersée.	97
Figure 4.10	Micrographes représentant la distribution de tailles et de formes de la phase dispersée pour le mélange PP0.9PS (10, 20 et 30% en poids) de PP.	98
Figure 4.11	Variation de module élastique et la viscosité complexe en fonction de la fréquence de PP0.9, PS et les mélanges PS avec (10, 20 et 30% en poids) de PP0.9 à 200°C	98

Figure 4.12	Micrographes MEB des échantillons PP0.9PS, PP3PS, PP20PS et PP55PS (10-90) à différentes résolutions (de gauche à la droite) respectivement	100
Figure 4.13	Evolution du module élastique et de la viscosité complexe pour les mélanges PP/PS (10-90) à différents indice de fluidité de la phase dispersée	101
Figure 4.14	Evolution du module élastique et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les mélanges PP3/PS (10-90) à différentes vitesses d'extrusion	102
Figure 4.15	Micrographes du MEB représentant le mélange PP3PS (10-90) extrudé à 30, 60, 90 et 120tr/min.	103
Figure 4.16	Micrographes du mélange PP0.9PS (10-90) à différentes vitesses d'extrusion (30, 60, 90, 120, 150 et 200tr/min) dans les deux directions (transversale et longitudinale) avec refroidissement en statique.	105
Figure 4.17	Variation de l'élasticité et de la viscosité dynamique du mélange PP0.9PS (10-90) à refroidissement statique.	106
Figure 4.18	Micrographes du mélange PP0.9PS (10-90) subissant un refroidissement dynamique à différentes vitesse de cisaillement (0, 30, 60, 90, 120, 150, 200tr/min) et photographie sur les deux facettes (transversal et longitudinal).	108
Figure 4.19	Module d'élasticité et de la viscosité complexe des mélanges PP0.9PS (10-90) préparés par le cisaillement en refroidissement dynamique à (0, 30, 60, 90, 120, 150 et 200tr/min).	110
Figure 4.20	Micrographes des mélanges PP3PS (10-90) à différentes vitesses de cisaillement en refroidissement dynamique.	111
Figure 4.21	Histogrammes de distribution des surfaces de particules (μm^2) du mélange PP3/PS (10-90) en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=200^\circ\text{C}$.	112
Figure 4.22	Variation de d_n et d_w en fonction de la vitesse de cisaillement en utilisant la procédure de refroidissement dynamique.	113
Figure 4.23	Variation du module élastique et de la viscosité complexe en fonction du cisaillement à refroidissement dynamique du mélange PP3PS (10-90).	113
Figure 4.24	Variation de la viscosité à 0.001 1/s en fonction de la température pour des échantillons en cisaillement dynamique en co et contra-rotation.	114
Figure 4.25	Evaluation du couple de cisaillement et de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation.	116
Figure 5.1	Micrographes MEB des échantillons B0, B1, B4 et B10.	125
Figure 5.2	Thermogrammes DSC (a) pendant le refroidissement (b) pendant le chauffage des matériaux PP, PS, le mélange PS/PP et les nanocomposites avec différents taux de noir de carbone.	127
Figure 5.3	Evolution du module de conservation G' (a), de perte G'' (b) et η^* (c) en fonction de la fréquence à 200°C , pour différentes concentrations en noir de carbone.	130
Figure 5.4	Thermogrammes ATG et DTG des polymères purs et des nanocomposites sous atmosphère d'azote.	132

LISTE DE TABLEAUX

Tableau 2.1	Représentation et dénomination des polymères synthétiques utilisés.	36
Tableau 3.1	Composition des mélanges PP/PC préparés.	54
Tableau 3.2	Masses molaires moyennes du polycarbonate	55
Tableau 3.3	Diamètre moyen en nombre et en poids à différentes concentrations du mélange PP/PC ainsi que l'indice de polydispersité.	58
Tableau 3.4	Valeurs récapitulatives des propriétés thermiques des polymères de base à une vitesse de chauffe de 10°C/min.	74
Tableau 3.5	Valeurs des températures de cristallisation et de fusion à différentes vitesses de chauffe et de refroidissement.	75
Tableau 3.6	Influence de l'action thermomécanique sur les caractéristiques thermique du PP.	77
Tableau 3.7	Tableau récapitulatif des expériences de thermo-dégradation	82
Tableau 4.1	Caractéristiques thermiques et taux de cristallinité des polypropylènes	90
Tableau 4.2	Principaux caractéristiques du polystyrène	91
Tableau 4.3	Viscosité dynamique du PS et PP0.9 et le rapport de viscosité de la phase dispersée et la matrice en fonction de la fréquence.	99
Tableau 5.1	Composition des mélanges et leurs identifiants.	123
Tableau 5.2	Températures de cristallisation, fusion et de transition vitreuse des homopolymères, mélange et les nanocomposites.	128
Tableau 5.3	Résultats de la température maximale de dégradation et du résidu des nanocomposites et des homopolymères	133

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques fait depuis quelques années l'objet de recherches intenses. En effet, les mélanges permettent de produire rapidement de nouveaux matériaux aux propriétés très spécifiques, plutôt que d'avoir à tâtonner pour synthétiser un nouveau polymère [1-3]. Un mélange de polymères est composé en général d'au moins deux homopolymères ou copolymères. De part leur structure chimique, les mélanges sont la plupart du temps immiscibles, c'est-à-dire qu'ils présentent au moins deux phases distinctes. La morphologie de la phase dispersée est en général le critère le plus important dans la qualité du produit fini [4-7]. Les morphologies rencontrées dans les mélanges de polymères immiscibles sont les morphologies nodulaires, fibrillaires, lamellaires ou encore co-continues [8-11]. La génération de l'une des morphologies citées est déterminée entre autre par la composition du mélange. Le choix de la morphologie est dicté par l'application du produit fini.

L'importance de la dépendance morphologie/application a orienté les travaux de recherches vers l'étude et la caractérisation de l'évolution des morphologies de la phase dispersée depuis quelques années. Ainsi, des efforts considérables ont été réalisés concernant l'étude des relations morphologie/rhéologie des mélanges de polymères tant de point de vue théorique qu'expérimental [12-14].

Le comportement viscoélastique des polymères thermoplastiques conditionne leur aptitude à la mise en œuvre. Il est lié d'une part à la distribution des masses molaires, à leur topologie et d'autre part à leur microstructure [15].

Le premier chapitre de ce manuscrit présente une revue bibliographique sur les mélanges de polymères immiscibles. La nomenclature acquise dans ce domaine ainsi que les définitions nécessaires sont présentées pour faciliter la bonne lecture et la compréhension du manuscrit. La structuration des mélanges est l'un des problèmes qui suscite une attention particulière dans le domaine de la recherche et développement (R&D) [16-17].

La rhéologie est l'une des plus puissantes techniques utilisée dans le domaine de la caractérisation des mélanges de polymères immiscibles, pour cette raison on a consacré la majeure partie de ce chapitre à la détection des différents phénomènes en utilisant cette technique.

Le phénomène de la coalescence et de rupture dans les mélanges des polymères immiscibles a été abordé pour mettre en évidence, l'impact de ce dernier sur le développement de la morphologie des mélanges de polymères immiscibles pendant l'extrusion. La morphologie générée est le paramètre essentiel qui gouverne les propriétés finales du matériau.

Le deuxième chapitre englobe l'ensemble des méthodes de mise en œuvre ainsi que la description des techniques de caractérisation des mélanges de polymères. La rhéologie a suscité la plus grande importance, et cela est dû à la multitude d'informations que peut nous procurer cette technique. L'ensemble de matériels utilisés est décrit avec plus de détails (SEC, DSC, ATG, Rhéomètre). La spécificité de la préparation de chaque mélange nous a amené à donner un bref aperçu sur la partie expérimentale du mélange étudié au début de chaque chapitre.

La partie expérimentale est dédiée entièrement à la présentation des résultats expérimentaux dans trois systèmes modèles choisis. Cette partie est divisée en trois chapitres:

Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un système binaire classique de polymères, constitué d'un polymère amorphe le polycarbonate (PC), et d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène (PP). Si on se réfère à la bibliographie, ce couple de polymères a été largement étudié [18-20], mais les résultats ne se concordent pas tous. Le polycarbonate, ces dernières années est de plus en plus utilisé dans l'industrie : haute technologie, militaire et automobile. Le mélange du polycarbonate avec le polypropylène minimise les défauts que présente le polycarbonate. D'après les travaux d'Utracki [3], ce mélange n'est pas encore mis sur le marché international. Après une brève présentation des propriétés thermiques et rhéologiques des deux polymères, l'interrelation entre le développement de la morphologie et le comportement rhéologique des mélanges de polymères (PP/PC) a été étudiée, pour une large gamme de composition du mélange. Les différents mélanges ont été préparés par une mini-extrudeuse bi-vis en contra-rotation. L'influence de la composition du mélange sur les propriétés thermiques et rhéologiques du matériau a été étudiée. L'influence du taux de cisaillement sur les propriétés rhéologiques a révélé que le taux de cisaillement est un paramètre dominant à mettre en évidence dans la préparation des mélanges de polymères.

Le quatrième chapitre résume les résultats de la micro-structuration des mélanges de polymères binaires. Le mélange modèle est constitué d'un polymère amorphe polystyrène (PS) comme matrice et un polymère semi-cristallin, le polypropylène (PP) constituant la phase dispersée. Le choix de ce couple polymère est basé sur les propriétés thermiques de chaque constituant, dont la température de transition vitreuse (T_g) du PS et la température de fusion (T_m) du PP. La stratégie adoptée est de figer la morphologie de la phase dispersée avant la solidification de la matrice. Les techniques d'investigation sont la microscopie électronique à balayage en 2D et la rhéologie en phase fondue, cela peut nous donner la possibilité de confronter les résultats des deux techniques. Le refroidissement dynamique est la méthode utilisée avec des taux de cisaillement croissants et qui permet de générer des formes anisotropiques et une phase dispersée orientée avec différentes tailles. La comparaison entre les deux méthodes de refroidissement statique et dynamique a été réalisée pour mettre en valeur notre technique de préparation de mélanges. Le choix de la composition du mélange type est basé sur la minimisation de la coalescence, afin de générer une morphologie la plus fine possible. Donc le mélange choisi est le PP10/PS90. La phase dispersée est constituée par trois grades de PP, dont le rapport de viscosité ($\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m}$) est supérieur, égal ou inférieur à l'unité.

Le cinquième chapitre a pour objectif de contribuer à la compréhension des phénomènes régissant les comportements physico-chimiques des nanocomposites à base de noir de carbone. Le noir de carbone (NC) est utilisé dans le domaine de pneumatiques pour augmenter la résistance à l'abrasion et au déchirement, limiter l'échauffement interne et améliorer l'adhésion entre les renforts métalliques des pneus et les polymères. Pour optimiser les propriétés renforçantes du NC, il est très intéressant d'obtenir une dispersion fine et homogène dans le mélange.

La dispersion du NC dans une émulsion formée par le PS comme matrice et une phase dispersée formée par le PP est la formule adéquate pour l'étude de l'influence du taux de NC sur les propriétés physico-chimiques des nanocomposites. L'influence du taux de NC sur la morphologie, la rhéologie ainsi que sur la stabilité des nanocomposites ont été discuté dans cette partie.

La conclusion générale résume l'ensemble des résultats expérimentaux et l'analyse qui en est faite des différents systèmes dans le domaine des matériaux polymères.

Certains résultats présentés ont été publiés et d'autres le seront prochainement. Ainsi toutes les parties peuvent être lues indépendamment les unes des autres. Cela peut donc entraîner dans le texte quelques duplications.

CHAPITRE 1

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de passer en revue les travaux de recherche qui ont un lien direct avec les mélanges de polymères immiscibles, des dispersions jusqu'au mélange co-continu. La morphologie de la phase dispersée est le paramètre clef qui gouverne l'ensemble des propriétés du matériau fini. La morphologie des mélanges de polymères est liée directement à la concentration de la phase dispersée dans la matrice. Différents phénomènes liés à la dynamique de gouttelette, comme la déformation, la rupture, les comportements dépendant du temps, la coalescence et les modèles d'analyse de microstructure, sont brièvement décrits pour les systèmes newtoniens.

Une partie de cette étude est consacrée essentiellement à la recherche théorique et expérimentale à entreprendre dans les systèmes viscoélastiques, dans lesquels l'un ou l'autre ou les deux des constituants sont non-newtoniens.

La dernière partie du chapitre passe en revue les avancées réalisées dans le domaine des nanocomposites. Il faut noter que le renforcement d'une matrice polymère par une phase solide est un champ très actif dans plusieurs domaines (aérospatiale, transport, nouvelles technologies et automobile) [21-22].

1.2. Les mélanges de polymères

Dans le contexte de cette étude, il est nécessaire de clarifier la terminologie utilisée dans le champ des mélanges de polymères. La nomenclature adoptée par Utracki [23, 24] montre l'indépendance des termes courants définis. Depuis longtemps, la science des matériaux tente de mettre au point de nouveaux produits pour répondre aux besoins du développement technologique. Au lieu et place des procédés de synthèse classiques, lourds et parfois lents à engager, les industriels s'orientent actuellement plus facilement vers la technologie de mélange en phase fondue de matériaux aux propriétés connues. Le procédé est facile à mettre en œuvre, rapide et réactif face aux attentes des marchés. Cependant obtenir les propriétés souhaitées requiert une bonne connaissance des phénomènes de mélangeage et des morphologies (gouttelettes/matrice, fibres,

lamelles ou morphologie co-continue) engendrées dans les outils de transformations. Ces dernières découlent du caractère incompatible des polymères et peuvent dépendre de plusieurs facteurs tels que les paramètres de transformation (temps de mélange, température, cisaillement) ou la nature des polymères (tension interfaciale, viscosité, élasticité). Les propriétés du matériau final sont définies par ces morphologies. Par exemple, la résistance à l'impact d'un matériau est amplifiée par la présence de gouttelettes d'élastomère dispersées. De son côté, la morphologie co-continue est souvent recherchée pour modifier les propriétés de transport d'un polymère. L'ajustement de propriétés par cette technique de mélange est depuis plusieurs années un réel centre d'intérêt pour les équipes de recherches industrielles et universitaires. La complexité de l'obtention de la morphologie souhaitée rend difficile sa mise en œuvre [25].

Le mélange de polymère est constitué par au moins deux substances de macromolécules, polymères ou copolymères. La majorité des mélanges de polymères existant sont immiscible, pour remédier à cet inconvénient plusieurs recherches ont été réalisées dans ce sens [23, 26].

1.2.1. Classification des mélanges de polymères

D'après Utracki [26], deux polymères ou plus peuvent être mélangés ensemble pour former une multitude de variétés de morphologies aléatoires ou structurées, cela pour obtenir des produits qui offrent de potentielles combinaisons des caractéristiques. Le schéma présenté dans la figure 1.1 montre la relation générale des mélanges de polymères et de copolymères.

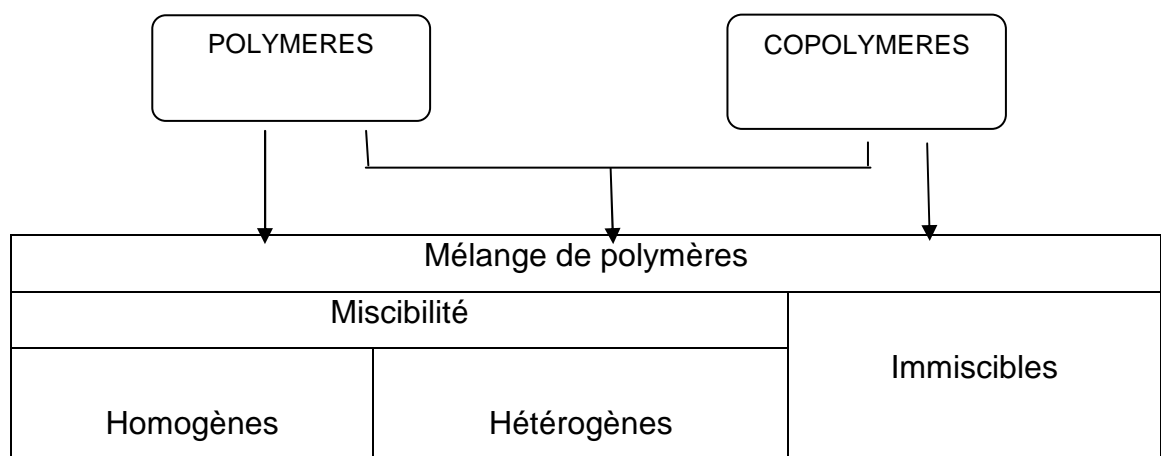


Figure 1.1. Interrelations dans la nomenclature des mélanges de polymères [26]

Les propriétés des mélanges de polymères dépendent fortement de la miscibilité entre les constituants. Pour un mélange de polymères miscibles, les propriétés du mélange résultant sont situées entre ceux des composants du mélange. Dans ce cas, ces mélanges suivent un comportement d'additivité des propriétés [27]. Dans le cas contraire, les propriétés du mélange peuvent se comporter en déviation positive ou négative par rapport à la loi d'additivité comme le montre la figure 1.2.

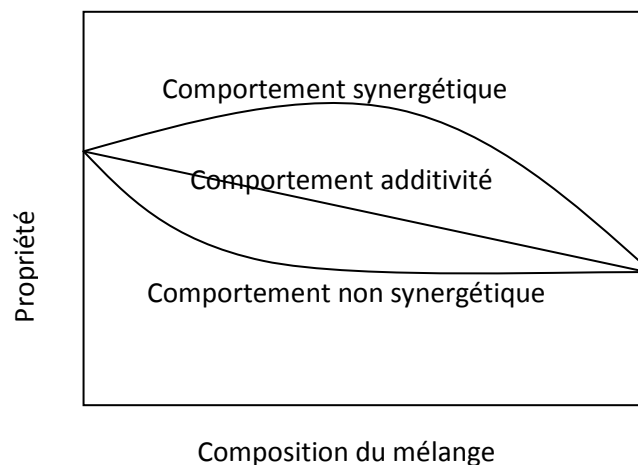


Figure 1.2. Différents comportements de mélanges de polymères

1.2.1.1. Mélange miscible

Le mélange de polymères se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente (exemple : PPE/PS).

1.2.1.2. Mélange immiscible

C'est un mélange mécanique de deux polymères immiscibles, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés du mélange (exemple : PE/PA6).

1.2.1.3. Mélange compatible

C'est un terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogène à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange immiscible avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie.

1.2.2. Les avantages des mélanges de polymères

Les avantages des mélanges ont été résumés par Utracki [26] :

- produire des matériaux avec les propriétés désirés à faible coût,
- extension des performances des résines d'ingénierie,
- amélioration des propriétés spécifiques : résistance au choc ou la résistance au solvant,
- offrir aux industriels et aux pouvoirs publics une voie facile pour le recyclage des déchets plastiques.

Le mélangeage est aussi bénéfique pour les industriels pendant la préparation des polymères, il permet ainsi :

- amélioration de la procédabilité et la production d'un matériau uniforme,
- préparation rapide des formulations,
- flexibilité des installations de mise en œuvre et large production,
- réduction des grades de différents polymères,
- recyclage inhérent.

1.2.3. Thermodynamique des mélanges de polymères

Les espèces chimiques en général, et les espèces polymères en particulier, sont le plus souvent non-miscibles « spontanément ». D'après le second principe de la thermodynamique l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'enthalpie libre de mélange ΔG_m qui s'exprime par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \dots \dots \dots (1 - 1)$$

Où ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du mélange.

La condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG_m soit négative. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases dès lorsque ΔG_m est positive.

L'approche thermodynamique la plus largement utilisée pour exprimer ΔG_m est la théorie de réseau de Flory-Huggins [28] selon l'enthalpie libre ΔG_m par site.

Dans le cas d'un mélange binaire de constituants isomoléculaires, elle est donnée par :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_1}{Z_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{Z_2} \cdot \ln \phi_2 + \chi_{12}(T) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \dots \dots \dots (1 - 2)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions volumiques des constituants 1 et 2.

Z_1 et Z_2 sont définis à partir des volumes molaires V_1 et V_2 des constituants 1 et 2 et du volume de référence V_r et ils sont donnés par :

$$Z_1 = \frac{V_1}{V_R} \quad \text{et} \quad Z_2 = \frac{V_2}{V_R}$$

χ_{12} : est un paramètre d'interaction binaire.

L'ensemble des études menées sur la miscibilité des mélanges de polymères va permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes:

- Les mélanges de polymères sont **immiscibles**, quelque soient leurs proportions relatives et la température considérée ;
- Les mélanges de polymère sont **miscibles** en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils stabilisent,
- Les mélanges de polymère sont **partiellement miscibles**: selon les conditions (température, composition), l'état thermodynamiquement stable correspond soit à l'existence d'une de deux phases distinctes, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

L'état de miscibilité dans les mélanges de polymères à l'état fondu a été étudié en se basant sur la température de transition vitreuse des deux polymères formant le mélange. On parle donc de miscibilité totale dans le mélange obtenu si le matériau obtenu ne présente qu'une seule température de transition vitreuse comprise entre celle des deux homopolymères (à condition que l'écart entre les deux T_g ne dépasse pas 10 à 15°C). On va présenter les lois qui prévoient la

miscibilité en suivant l'évolution de la température de transition vitreuse du mélange en fonction de la fraction (massique ou volumique) de chaque constituant :

- La loi de Fox [29] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \dots \dots \dots (1 - 3)$$

Avec T_{gi} : température de transition vitreuse du polymère i, et W_i le taux massique du polymère (i).

- La loi des mélanges :

$$T_g = \varphi_1 T_{g1} + (1 - \varphi_2) T_{g2} \dots \dots \dots (1 - 4)$$

C'est une simple moyenne pondérée par les fractions volumique φ_1, φ_2 .

- La loi de Gordon-Taylor [30] :

$$T_g = \frac{T_{g1}W_1 + kT_{g2}W_2}{W_1 + kW_2} \dots \dots \dots (1 - 5)$$

k : est un paramètre correspondant au rapport des coefficients d'expansion thermique des deux polymères au passage de leur transition vitreuse.

- La loi de Kwei [31] est une extension de la loi de Gordon-Taylor faisant intervenir un terme (q) qui quantifie les interactions entre les deux polymères.

$$T_g = \frac{T_{g1}W_1 + kT_{g2}W_2}{W_1 + kW_2} + qW_1W_2 \dots \dots \dots (1 - 6)$$

1.2.4. Facteurs de miscibilité et d'immiscibilité

La miscibilité et l'immiscibilité des mélanges de polymères dépendent de plusieurs facteurs, Utracki [26] les a résumées en :

- Polarité

Les polymères avec une structure semblable et une polarité semblable se repoussent de moins en moins, tandis que se plient probablement pour former des

mélanges miscibles [32]. La divergence de polarité produit généralement l'immiscibilité.

- Masse moléculaire

Normalement, le faible poids moléculaire permet une plus grande dispersion aléatoire sur le mélange et donc un plus grand gain d'entropie, qui favorise la miscibilité [33]. Les polymères avec des poids moléculaires semblables sont plus miscibles, tandis que les polymères avec différents poids moléculaires peuvent être non-miscibles, même s'ils ont tous les deux la même composition.

- Rapport de composition

Deux polymères se comportent comme immiscibles, à des quantités élevées de l'un des deux polymères. Cependant, il est possible qu'à faible quantité de l'un des deux polymères puissent être soluble dans la matrice. Comme il a été donné par les lois conventionnelles. Cette considération est très importante dans la compatibilité naturelle [34].

- Cristallisation

Dans les mélanges de polymères, lorsque l'un des polymères est un semi cristallin, cela ajoute une autre phase dans le système à prendre en considération. Lorsque l'ensemble des polymères formant le mélange se cristallisent, cela donne toujours naissance à des formes de phases séparées. Il est tout à fait rare pour que les deux polymères co-cristallisent dans une seule phase cristalline.

1.3. Evolution de la morphologie pendant l'écoulement

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la spatiale des constituants de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), de leur composition (phases) et de la nature de l'interface. Dans le cas des polymères immiscibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases qui va gouverner les propriétés finales du matériau [35]. Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont des structures nodulaires, fibrillaires ou co-continuité des deux phases (Figure 1.3). Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir

des applications ciblées, par exemple : les structures nodulaires auront principalement des propriétés de résistance aux chocs exacerbées, alors que les structures co-continues seront plutôt utilisées pour des propriétés de conduction (une des phases est alors chargée d'un composant conducteur percolant).

En régime permanent, il a été démontré expérimentalement que la morphologie d'un mélange est atteinte après quelques minutes d'extrusion et par la suite elle n'est plus modifiée dans le temps [34-35]. La morphologie atteinte correspond à un équilibre entre la rupture et coalescence des particules de la phase dispersée. En réalité, un certain nombre de paramètres doit être pris en compte tels que le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité qui sont eux-mêmes gouvernés le temps d'extrusion, l'intensité d'extrusion (rotation de vis) reliée au gradient de cisaillement, de la composition du mélange (fraction massique ou volumique) et de la température.

L'importance de la dépendance morphologie/application a orienté les travaux de recherche vers l'étude et la caractérisation de l'évolution de ces morphologies.

Depuis quelques années, des efforts considérables ont été réalisés concernant l'étude des relations morphologie/rhéologie des mélanges de polymères tant de point de vue théorique qu'expérimental.

Le mélange de polymères immiscibles génère différentes morphologies dont les tailles et les formes dépendent directement de l'histoire de mise en œuvre et de la nature des matériaux de base. Dans le cas d'un mélange de deux phases, les morphologies résultantes sont : une dispersion de gouttelette dans une matrice et ou fibrillaire, lamellaire ou co-continue (Figure 1.3). Durant le processus de mélangeage, quatre phénomènes principaux peuvent se produire : déformation, rupture, coalescence et orientation.

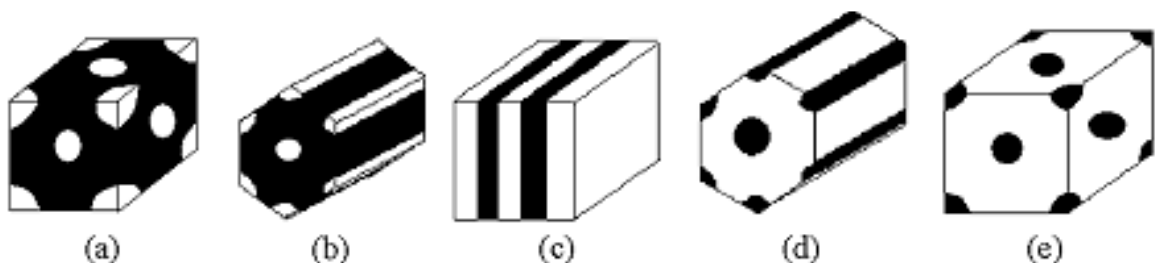


Figure 1.3. Morphologies générées: sphères de A dans la matrice B, (b) cylindres de A dans la matrice B, (c) alternance des lamelles A et B, (d) cylindres de B dans la matrice A, (e) sphères de B dans la matrice A [37]

Le mélange matrice-gouttelette a reçu beaucoup d'attention et cela est dû à son utilité industrielle. Lors de l'écoulement, la gouttelette commence à se déformer, puis s'oriente suivie de rupture. Si les effets inertiels, l'élasticité du fluide et les réactions interfaciales sont négligeables, la réponse de la gouttelette peut être déterminée à travers la nature de l'écoulement et les deux paramètres adimensionnels :

Le rapport de viscosité :

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \dots \dots \dots (1 - 7)$$

Le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m R}{\Gamma} \dots \dots \dots (1 - 8)$$

Où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de déformation, η_m est la viscosité de la matrice, η_d est la viscosité de la phase dispersée et Γ , la tension interfaciale,

Le nombre capillaire est le rapport des forces visqueuses qui tend à déformer la phase dispersée, par rapport aux forces interfaciales est qui tend à relaxer la morphologie. Cela peut se concrétiser suivant trois mécanismes : rétraction des gouttelettes non sphérique vers une forme sphérique, la rupture successive de la gouttelette en petites gouttelettes suivie de la coalescence de ces dernières en formant une plus grande. Il est possible que même après cessation de l'écoulement, la morphologie change par l'action de la tension interfaciale.

1.3.1. Stabilité de la morphologie pendant l'écoulement

1.3.1.1. La rupture de la gouttelette dans une matrice

Deux mécanismes de base sont en grande partie responsables de dispersion d'un liquide dans un autre : la rupture par dédoublement de la gouttelette « stationnaire » et la désagrégation d'un filament déformé en une série de gouttelettes fines, ce mécanisme est connu en tant qu'instabilité capillaire souvent observée dans des conditions transitoire de cisaillement ou après cessation d'écoulement. Comme nous avons mentionné dans le paragraphe précédent, lorsque le nombre capillaire dépasse une valeur critique, Ca_{crit} , les forces visqueuses dépassent les forces interfaciales, de ce fait la gouttelette devient

instable puis la rupture commence. D'après Taylor l'expression de la valeur critique est donnée par :

$$Ca_{crit} = 0.5 \frac{16\eta_r + 16}{19\eta_r + 16} \dots \dots \dots (1 - 9)$$

De Bruijn [38] a tracé les données expérimentales de Grace [39] et il a obtenu l'équation suivante :

$$\log Ca_{crit} = -0.506 - 0.0994 \log \eta_r + 0.124 (\log \eta_r)^2 - \frac{0.115}{\log \eta_r - \log 4.08} \dots (1 - 10)$$

1.3.1.2. Evolution de la coalescence dans un mélange de polymères

Lors du mélangeage et de l'écoulement de fluides (émulsion, mélange de polymères), l'hydrodynamique donne naissance à une morphologie complexe, liée à la simultanéité des phénomènes de coalescence et de rupture de gouttelettes. Ces deux phénomènes ont été l'objet de plusieurs études [40-41]. Ainsi, la coalescence est un mécanisme en trois phases comprenant le drainage du fluide interstitiel liée à l'évolution de la distance $h(t)$ comme le montre la figure 1.4, suivie d'une rencontre des deux gouttelettes ce qui donne lieu à la formation d'un fin pont de fluide et se termine par la phase de coalescence ou fusion de ces mêmes gouttelettes.

L'amplitude de déformation augmente avec l'augmentation du nombre capillaire (Ca) et la rupture de la gouttelette ne se produit que lorsqu'on dépasse Ca_{crit} [39].

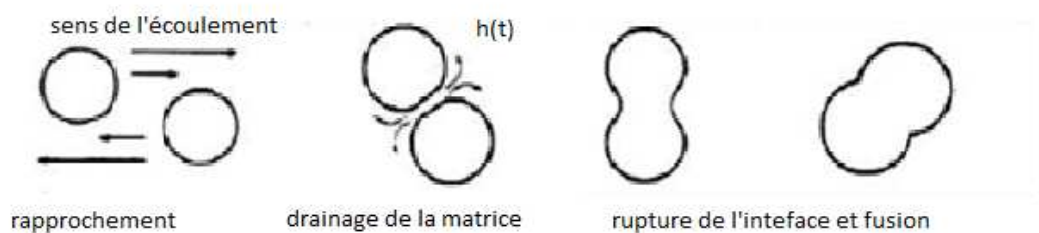


Figure 1.4. Etapes principales du phénomène de coalescence.

Le processus de coalescence entre deux gouttelettes peut être divisé en quatre étapes [42, 43] :

- rapprochement de deux gouttelettes ;
- déformation des gouttelettes sous l'effet des forces de cisaillement ;

- rupture de film de matrice entre deux gouttelettes ;
- coalescence de deux gouttelettes ;

Les études théoriques et expérimentales de la coalescence dans les mélanges de polymères se placent dans les conditions voisines de celles supportées par les matériaux après leur préparation, de sorte à prévoir l'évolution de la morphologie lors des étapes de transformation et de mise en forme. Deux types de conditions modèles sont utilisés :

- coalescence en régime statique : le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure.
- coalescence en régime dynamique : le mélange est remis en œuvre dans les conditions de cisaillement contrôlées.

1.3.2. Facteurs influençant l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères

Sundararaj et al. [44] ont développé une carte des différents mécanismes de formation des feuilletts ou cylindres en fonction du nombre de Deborah, du rapport de la première différence de la contrainte normale de la matrice par rapport à la contrainte de recouvrance de la phase dispersée (gouttelette).

1.3.2.1. Rapport de viscosité

Wu [45] a démontré expérimentalement que le diamètre final de la phase dispersée d'un mélange immiscible PA75/élastomère éthylène-propylène15 suit une loi de la forme :

$$R = \frac{\Gamma}{\eta_m \gamma} 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \dots \dots \dots (1 - 11)$$

Si : $\frac{\eta_d}{\eta_m} > 1$, l'exposant prend le signe (+),

Γ : la tension interfaciale,

γ : vitesse de cisaillement,

Cette équation prévoit une taille minimale de particules de la phase dispersée pour un rapport de viscosité égale à 1. Sundararaj et al. [44] ont confirmé ce résultat, en variant le rapport de viscosité dans un mélange PS/PP. Pour les deux rapports de viscosités étudiés (1,1 et 8,6), le diamètre des particules augmente

avec l'augmentation de la concentration en PS. En revanche, la taille des particules obtenue est plus faible pour un rapport de viscosité égal à 1,1.

Favis et Chalifoux [19] ont étudié l'effet du rapport de viscosité et de la composition du mélange PP/PC. Les auteurs ont conclu que la taille de la phase dispersée est reliée directement au rapport de viscosité. En se basant sur leurs observations, dans la gamme où $\eta_r > 1$ et indépendamment de la composition, la taille de la phase dispersée augmente en monotonie avec le rapport de viscosité. En outre contrairement aux dispersions Newtonien, il est possible de déformer une phase viscoélastique avec un rapport de viscosité égale à 17. Pour de faible rapport de viscosité $\eta_r < 1$, une dépendance de la composition est observée, pour de faible composition de la phase dispersée, la taille de phase dispersée est minimale à un rapport de viscosité égale à 0,15. Au dessous de cette valeur, la taille reste constante. D'autre part pour une composition légèrement plus élevée, la taille minimale de la phase dispersée est observée à un rapport de viscosité de 0.2 à 0.3. Au delà de ces valeurs, la taille des particules tend à augmenter avec le rapport de viscosité.

Karger-Kocsis et al. [46] ont étudié l'effet du rapport de viscosité sur la dispersion de l'EPDM dans la matrice PP. Leurs résultats conduits aux mêmes résultats de Favis et al. [19], d'où la taille moyenne de l'EPDM augmente avec le rapport de viscosité. Yi et al. [47] ont étudié l'influence du rapport de viscosité, pour quatre mélanges PET/iPP. Ils ont remarqué qu'à faible rapport de viscosité, la morphologie est formée de petites particules uniformes, ce qui conduit à une meilleure distribution des tailles des micro-fibrillaires après une élongation à chaud.

1.3.2.2. Tension interfaciale

Wu [45] a montré que la taille de la phase dispersée des mélanges EPR/PA et EPR/PET dépend de la tension interfaciale. D'après cette étude la taille de la phase dispersée (EPR) est très faible pour de faibles tensions interfaciales avec un rapport de viscosité égale à l'unité.

Willemsse et al. [48-49] ont étudié l'effet de la tension interfaciale dans l'intervalle de la co-continuité. Ces auteurs ont choisi différents mélanges de polymères avec différentes tensions interfaciales et même rapport de viscosité.

D'après les résultats, les auteurs ont montré que la largeur de l'intervalle de co-continuité est directement liée à la tension interfaciale. Dans les systèmes avec une tension interfaciale relativement plus élevée, l'apparition de la percolation est apparue plus à la composition, et la gamme de co-continuité était légèrement plus étroite. En outre, la morphologie est moins stable et la taille de la phase dispersée est plus grande par rapport aux systèmes à faible tension interfaciale. Les comportements observés sont similaires pour les grands et faibles rapports de viscosité. Des résultats similaires sont reportés par Li et al. [50], ces auteurs ont proposé différents mécanismes pour le développement de la co-continuité dans les mélanges de polymères immiscibles : la coalescence filament-filament pour des systèmes à tension interfaciale faible, tandis que la coalescence gouttelette-gouttelette pour les systèmes à haute tension interfaciale. Par conséquent, le décalage dans l'apparition de deux phases continues est non seulement associé aux propriétés rhéologiques des constituants, mais aussi à la mobilité de l'interface et la possibilité de coalescence (percolation de la phase dispersée). La structure co-continue peut être affectée par le recuit [51-52]. Ce phénomène est très fréquent dans les mélanges à tension interfaciale élevée tels que le mélange EPDM/PP.

1.3.2.3. Temps de mélangeage

L'effet du temps de mélangeage sur l'évolution de la morphologie a été étudié par différents auteurs [46, 53-56]. Bu et He [55] ont étudié le mélange PA/PES à faible rapport de viscosité (0.03) et le mélange PBT/PS avec un rapport de viscosité égal à l'unité. Les auteurs ont remarqué que la morphologie des mélanges n'est pas affectée seulement par la composition et le rapport de viscosité mais aussi par le temps de mélangeage ou de résidence. En se basant sur ces résultats, l'effet du rapport de viscosité devient négligeable devant le temps de mélangeage (extrusion) et la morphologie avec un temps large affecté principalement par la composition du mélange (Figure 1.5).

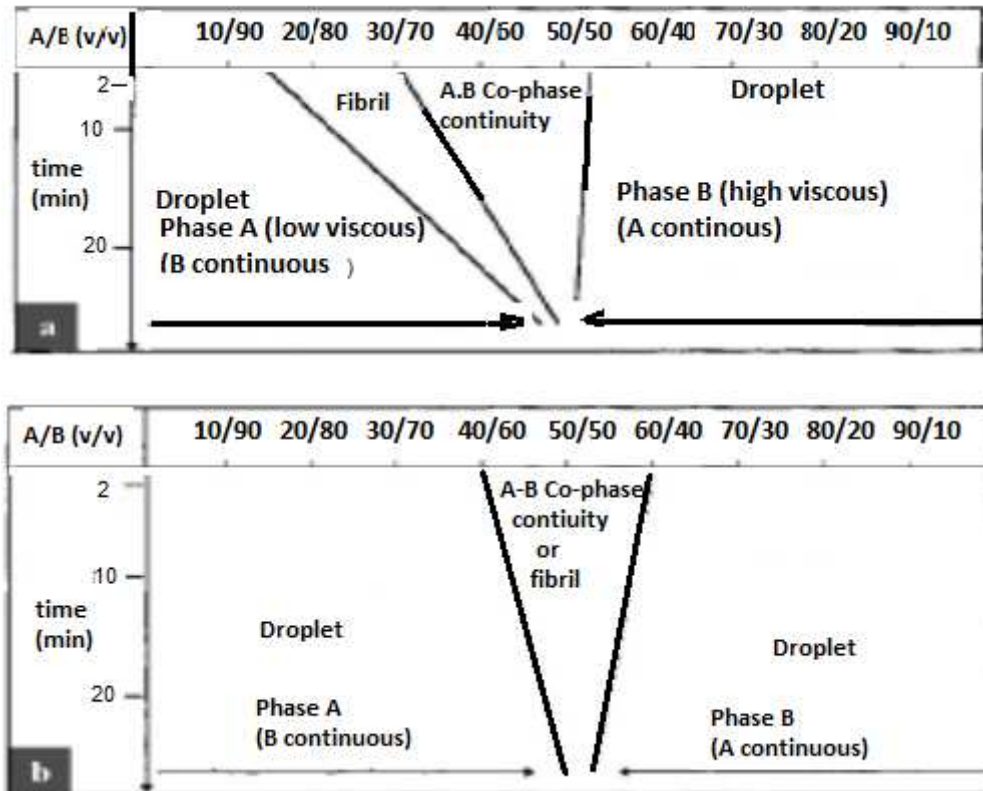


Figure 1.5. Diagramme de l'évolution de la morphologie d'un mélange A/B en fonction de la composition, rapport de viscosité et temps de mélangeage
(a): $\eta_r = 0.03$, (b): $\eta_r = 1$ [55]

Par contre, dans la dernière phase de mélangeage, la morphologie de la phase dispersée, à faible viscosité et faible rapport de viscosité du mélange, passe de la morphologie nodulaire à fibrillaire puis devient éventuellement co-continué à une composition relativement faible (Figure 1.5-b). En d'autres termes, à viscosité élevée des phases dans le même mélange, la morphologie évolue directement d'une phase nodulaire dispersée vers une co-continuité à des compositions élevées des mélanges (Figure 1.5-a). Pour les mélanges avec un rapport de viscosité égale à l'unité, la phase dispersée forme une phase dispersée nodulaire dans les deux extrémités, et une phase co-continué dans les compositions intermédiaires comme le montre la figure 1.5-b.

Favis et al. [53] ont démontré que la déformation principale et le processus de rupture (désintégration) des filaments a eu lieu dans les deux premières minutes qui suivent le début du mélangeage. Sundararaj et al. [54] ont observé le même phénomène pour des mélanges de polymères préparés par une extrudeuse bi-vis, d'où le changement major de la morphologie se fait dans la première minute du

mélangeage. Il est à noter que les mélanges étudiés par Favis et Sundararaj ont un rapport de viscosité élevé. La morphologie de la phase dispersée à viscosité élevée n'est pas sensible au temps de mélangeage. Dans des conditions similaires, il est reporté dans un mélange élastomère/thermoplastique (EPDM/PP), que la morphologie n'est pas affecté par le temps de mélangeage [46].

1.3.2.4. Conditions de mélangeage

Le taux de cisaillement est un paramètre important dans l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères. Cependant, en dépit de l'effet prévu d'augmenter le taux de cisaillement ou la vitesse de rotation des vis afin de réduire la taille de la phase dispersée en créant une morphologie plus fine, il semble que cela ne joue pas un rôle significatif. En travaillant sur un mélange PP/PC avec des rapports de viscosité faible et élevé, Favis et al. [53] ont démontré que l'augmentation de vitesse de rotation des vis n'a aucune influence sur l'évolution de la morphologie des mélanges à faible rapport de viscosité ; par contre, pour les mélanges de rapport de viscosité élevé, la morphologie est légèrement affecté par la vitesse de rotation des vis. Ghodgaonkar et al. [57] ont utilisé une équation qui tient compte des propriétés visqueuses et élastiques des deux constituants et cela afin d'illustrer l'effet du taux de cisaillement sur l'évolution de la morphologie. Parmi l'ensemble des mélanges étudiés par Ghodgaonkar et al. [57], un seul mélange (à faible rapport de viscosité) qui a été affecté par le taux de cisaillement d'où une taille minimale de la phase dispersée est observé à un taux de cisaillement intermédiaire.

Favis et Therrien [18] ont rapporté que la variation des conditions de mélangeage dans l'extrudeuse bi-vis modifie la morphologie des mélanges immiscibles polycarbonate/polypropylène. L'un des résultats montre que la morphologie des échantillons extrudés dépend fortement de la localisation sur la section mise en examen et de la composition du mélange. Les auteurs ont estimé que ceci montre l'effet du taux de cisaillement sur la morphologie résultante. De ce fait, le rôle de la filière de sortie dans la détermination de la morphologie est très dominant par rapport aux autres paramètres de processus, comme la vitesse de rotation des vis et le débit volumique. La région de l'inversion de phase s'est développée entre 55 et 65% en poids du polycarbonate. De plus, l'immiscibilité entre les deux phases est très apparente à 60% en masse de PC. Aux alentours

de l'inversion de phases, différentes structures morphologiques ont été observées (gouttelettes, ellipsoïdes et filaments). Des vides ont été observés aux alentours des gouttelettes de PP dispersée dans la matrice PC. Un intérêt particulier est porté sur cette étude, car le taux de coalescence est très répandu à 250°C pour des mélanges PP/PC.

1.3.2.5. Procédé de mise en œuvre

Concernant l'effet du matériel de mise en œuvre (mélangeur interne, extrudeuse bi-vis) sur le développement de la morphologie, Sundararaj et al. [54], Thomas et Groeninckx [58] ont rapporté que l'évolution de la morphologie et la morphologie finale aux mêmes conditions sont identiques dans les deux dispositifs de mélangeage.

1.3.2.6. Effet de la composition

L'effet du taux de la phase dispersée sur la morphologie du mélange PP/PC préparé par mélange interne a été étudié par Favis et Chalifoux [19]. Il a été observé que la taille de la phase dispersée évolue en fonction de la composition et, se comporte asymptotiquement aux environs de la région de l'inversion de phase. La taille de la phase dispersée augmente avec l'augmentation de la phase minoritaire. L'augmentation de la taille est très affectée au environ d'un rapport de composition égal à 1.

En résumé, l'effet des différents paramètres sur l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères immiscibles a été brièvement décrit. Il est à mentionner que l'importance du contrôle de la morphologie d'un mélange de polymère immiscible n'est pas seulement limitée aux propriétés physiques et mécaniques possibles obtenues par une morphologie bien conçue.

1.4. Rhéologie des mélanges de polymères immiscibles

La rhéologie est toujours considérée comme le moyen le plus efficace pour la détermination de l'évolution de la morphologie. Généralement, différents facteurs comme : la composition, les propriétés intrinsèques des constituants de polymères, les propriétés interfaciales, la morphologie des mélanges et éventuellement la présence des différents additifs affectent la réponse rhéologique des matériaux polymères.

Selon la littérature, la réponse viscoélastique des mélanges de polymères immiscibles soumis à un écoulement oscillant de cisaillement à faible amplitude dépend considérablement de la déformation interfaciale [59]. Un des dispositifs fondamentaux observés à basses fréquences est le perfectionnement de la réponse élastique des mélanges à travers l'énergie mécanique emmagasinée due à la déformation de l'interface [60]. Pour les mélanges de polymères avec une morphologie gouttelette/matrice, c'est-à-dire à faible composition de phase dispersée, l'amélioration mentionnée des propriétés élastiques est due principalement à la relaxation des gouttelettes déformées vers la forme sphérique et qui se présente généralement sous forme d'un épaulement sur la courbe (G') [60-61]. La fréquence critique marquée par l'apparition de cet épaulement dépend de la taille de la phase dispersée et donc, de sa déformabilité et des temps de relaxation correspondants. Le décalage de l'épaulement vers les basses fréquences signifie (temps de relaxation long) ce qui fait que la taille de la gouttelette de la phase dispersée est augmentée [61]. Cependant, si le temps de relaxation de la matrice et de la phase dispersée est long par rapport à la relaxation des gouttelettes, l'épaulement sur la courbe du module élastique (G') s'élimine [59].

Si la concentration de la phase dispersée des mélanges de polymères immiscibles augmente, la coalescence de la phase dispersée commence puis forme une structure percolante. Par contre, la réponse viscoélastique des mélanges commence à dévier par rapport à la réponse typique des systèmes gouttelette/matrice. Avant la percolation complète de la phase dispersée et la formation de morphologie co-continue, la surface interfaciale spécifique et le module élastique à basse fréquence augmentent avec la composition du mélange [62].

Pendant ce temps, l'épaulement sur la courbe du module élastique (G') devient moins visible et l'exposant de loi de puissance de (G') c'est-à-dire $G' \sim \omega^{\Delta'}$ diminue entraînant la diminution du module de conservation tandis que l'exposant du module de perte (G'') reste relativement constant [63]. Dans les mélanges de polymères concentrés, après la percolation totale de la phase dispersée et la formation de la morphologie co-continue, la diminution du rapport surface/volume de l'interface résulte d'une faible amélioration de l'élasticité due aux faibles aires spécifiques interfaciales [64-66].

1.4.1. Développement des équations constitutives des mélanges de polymères

Le développement d'équations constitutives est essentiel dans l'étape de modélisation des procédés de transformation. Ces modèles rhéologiques spécifiques aux mélanges associent des grandeurs macroscopiques, mesurées expérimentalement, et des paramètres microscopiques reliés à la morphologie des systèmes étudiés.

Dans le cas de polymères miscibles, les propriétés rhéologiques obéissent souvent à la loi d'additivité en logarithme (équation (1-12)).

$$\log \eta_M = \phi_d \log \eta_d + \phi_m \log \eta_m \dots \dots \dots (1 - 12)$$

Par contre, le mélange de polymères immiscibles conduit à des mélanges de viscosités différentes de celles prévues par l'équation précédente. La variation de la viscosité d'un mélange de deux polymères présente parfois une déviation négative par rapport à la loi additive normale (NDB : négative Déviation Blend). Ce comportement a été attribué dans la littérature à la lubrification et à un glissement à l'interface entre les couches alternées des deux polymères. Dans ce cas, trois modèles rhéologiques ont été décrits. Une première approche est la loi de Bingham comme rapporté par Lyoo et al. [67] :

$$\frac{1}{\eta_M} = \frac{\phi_d}{\eta_d} + \frac{\phi_m}{\eta_m} \dots \dots \dots (1 - 13)$$

Où η_M est la viscosité du mélange, η_d est la viscosité de la phase dispersée, η_m est la viscosité de la matrice, ϕ_d et ϕ_m sont les fractions volumiques de la phase dispersée et la matrice respectivement.

Une amélioration de la loi de Bingham est l'équation de Lin [68]. Dans cette équation, le coefficient λ' , appelé coefficient de Lin [68], est obtenu par ajustement. Il représente un coefficient d'interaction entre phases.

$$\frac{1}{\eta_M} = \left[1 + \lambda' (\phi_d \phi_m)^{1/2} \right] \cdot \left(\frac{\phi_d}{\eta_d} + \frac{\phi_m}{\eta_m} \right) \dots \dots \dots (1 - 14)$$

La dérivée à cette équation est le modèle de Bousmina-Palierne-Utracki ou modèle BPU [69] :

$$\eta_M = \eta_m \left[1 + \frac{(1 + 2.5 \eta_d / \eta_m) \phi_2}{(1 + \eta_d / \eta_m)} \right] \dots \dots \dots (1 - 15)$$

Ce modèle permet de générer systématiquement une augmentation de la viscosité du mélange par la présence de la seconde phase sphérique, même si celle-ci présente une viscosité inférieure à celle de la matrice.

En ce qui concerne les mélanges présentant une déviation positive et négative (PNDB : Positive and Negative Deviation Blend), la littérature ne suggère pas de modèles permettant de décrire le comportement rhéologique. Il est seulement intéressant de préciser que le changement d'inflexion de la courbe, c'est-à-dire le passage d'une déviation positive à une déviation négative se rapporte à un phénomène d'inversion de phases [70].

1.4.2. Tension interfaciale dans les mélanges de polymères immiscibles

La tension interfaciale joue un rôle déterminant dans les systèmes multiphasiques, comme les mélanges de polymères ou les alliages. Plusieurs techniques ont été mises en place pour mesurer avec précision la tension interfaciale des mélanges de polymères [71-74]. Les différentes techniques peuvent être généralement divisées en trois catégories : méthodes à l'équilibre, méthodes dynamiques et méthodes rhéologiques.

Les méthodes dynamiques sont les plus utilisées par rapport aux deux autres. La principale raison est que ces méthodes sont très conventionnelles, en plus elles sont réalisées dans un temps court.

1.5.2.1 Classification des interfaces de mélanges et rôle de l'interface

Pour mieux comprendre les propriétés finales des systèmes multiphasés, il est apparu incontournable de considérer la région interfaciale. Comprendre les phénomènes d'interface se révèle important pour appréhender aussi bien l'aspect microscopique (morphologie) que macroscopique (propriétés rhéologiques et mécaniques).

La valeur de la tension interfaciale entre deux polymères est un paramètre essentiel reliant les propriétés des mélanges de polymères aux propriétés de l'interface. En effet, la tension interfaciale détermine la morphologie finale du mélange (distribution et dispersion des phases).

1.5.2.2. Glissements interfaciaux dans les mélanges de polymères

Généralement, en mélangeant mécaniquement deux polymères immiscibles, on s'attend à ce que la viscosité du mélange soit supérieure à celles des deux constituants comme décrit par tous les modèles présentés précédemment comme le modèle de Taylor et les modèles subséquents. Dans bien des cas, la viscosité du mélange est néanmoins inférieure à celle de ses propres constituants. Cette anomalie provient essentiellement d'une mauvaise adhésion entre les phases qui donne lieu à un glissement au niveau de l'interface [68, 69, 71 et 74]. Utracki [3, 70] a classé les mélanges en trois catégories en comparant leur comportement viscosité-concentration par rapport à la moyenne logarithmique des viscosités donnée par l'équation (1-12).

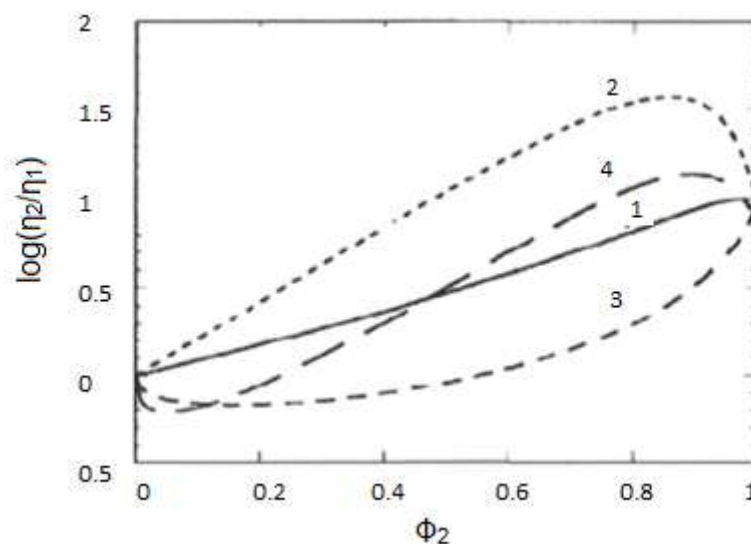


Figure 1.6. Les trois types de comportement viscosité-concentration volumique des mélanges : (1) comportement obéissant à la moyenne logarithmique, (2) comportement type (PDB), (3) comportement type (NDB) et comportement type (NPDB)

Les trois catégories que l'on distingue et qui sont schématisées dans la figure 1.6 sont :

- des mélanges ayant une viscosité supérieure à celle obtenue par l'équation (1-12) comportement type PDB, « Positive Déviation Behavior »,
- des mélanges dont la viscosité est inférieure à la valeur obtenue par l'équation précédente (comportement type NDB « Negative Deviation behavior »).

- Des mélanges dont le comportement varie selon la concentration « comportement type NPDB « Negative Positive Deviation Behavior ».

Le glissement interfacial est attribué au faible taux d'enchevêtrement au niveau de l'interface. L'interface se comporte comme une couche lubrifiante dont l'épaisseur a_1 a été donnée par Helfand et Tagami [75] :

$$a_1 = 2b/\sqrt{6\chi_{12}} \dots \dots \dots (1 - 16)$$

Où b est la longueur du monomère et χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Cette situation est schématisée dans la figure 1.7. L'expression de la longueur d'extrapolation l_e est donnée par De Gennes [76] selon :

$$l_e = \left(\frac{a_1}{2}\right) \left(\frac{\eta_M}{\eta_I}\right) \dots \dots \dots (1 - 17)$$

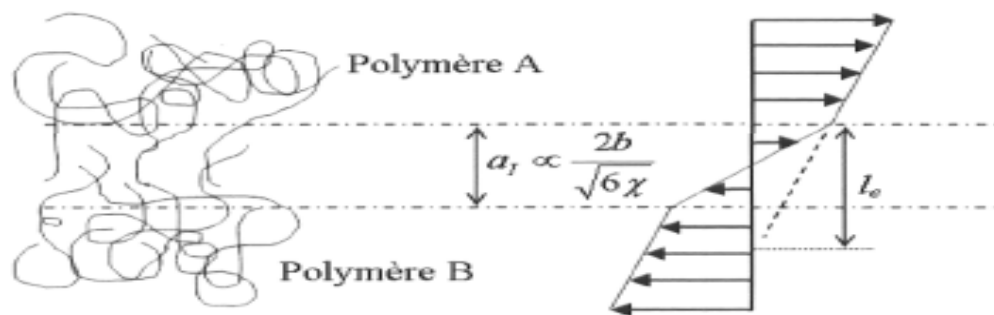


Figure 1.7. Schéma simplifié de la discontinuité du cisaillement à l'interface entre deux polymères immiscibles [77]

η_I est la viscosité de l'interface. Rappelons que De Gennes [78] suppose que les deux homopolymères ont la même viscosité ($\eta_{mél} = \eta_A = \eta_B$), la même longueur du monomère ($b_A = b_B = b$) et le même facteur de friction monomérique ($\zeta_A = \zeta_B = \zeta$). Pour un mélange bicouche, De Gennes propose l'équation suivante pour calculer la viscosité apparente en cisaillement :

$$\frac{\eta_M - \eta_{app}}{\eta_{app}} = \frac{2l_e}{L} \left[1 + \frac{\eta_I}{\eta_M}\right] \dots \dots \dots (1 - 18)$$

où : L étant l'épaisseur d'une couche ($L_A = L_B = L$).

Goveas et Frederickson [79] traitent le même système que celui de De Gennes mais en supposant que la viscosité interfaciale obéit au modèle de Rouse. Ils obtiennent l'équation suivante pour l_e :

$$l_e = \frac{\sqrt{6\chi}R_g^2 \left(\frac{N}{N_e}\right)^2}{2b} \dots \dots \dots (1 - 19)$$

Où R_g est le rayon de giration des deux homopolymères, N le nombre de motifs par chaîne et N_e le nombre de motif entre enchevêtrement.

Quant à la viscosité interfaciale du mélange, Goveas et Frederickson aboutissent à l'équation suivante :

$$\frac{\eta_I}{\eta_{mél}} = \frac{(a_I/R_g)^2}{2(N/N_e)^2} \dots \dots \dots (1 - 20)$$

Pour des mélanges type émulsion, Adhikari et Goveas [80] ont présenté un modèle en se basant sur l'image du glissement interfaciale de De Gennes pour modifier la théorie de Palierne [60]. Adhikari et Goveas parviennent à l'équation suivante :

$$\eta_{app} = \eta_{mél} \left[1 + \frac{(2.5\eta_r + 1)}{\eta_r + 1} \varphi - \frac{2\eta_r}{\eta_r + 1} Z\varphi \right] \dots \dots \dots (1 - 21)$$

Où Z est en fonction de $\eta_r, N, N_e, \zeta, a_I, b, \eta_d, \eta_I$, de rayon des gouttelettes R et du taux d'enchevêtrement à l'interface.

Plusieurs travaux théoriques ont été réalisés dans le sens de modéliser le comportement NDB (Negative Deviation Blend) des mélanges à base de modèles phénoménologiques. Parmi ces travaux il ya le modèle de Lin et al. [68] pour les modèles multicouches. Plus tard, Bousmina et al. [69] ont étendu le modèle phénoménologique de Heitmiller et al. [81] en y incorporant le phénomène de glissement interfacial. Bousmina et al. [69] considèrent l'interface comme étant une tierce phase ayant ses propres caractéristiques, toujours en considérant le faible taux d'enchevêtrement à l'interface comme facteur responsable de sa faible viscosité et donc de son effet lubrifiant. La viscosité du mélange est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\eta_M} = \frac{\varphi_d}{\eta_d} + \frac{\varphi_m}{\eta_m} + K((\varphi_d\varphi_m)^{0.5}) \dots \dots \dots (1 - 22)$$

K étant le paramètre contenant l'effet lubrifiant de l'interface. Il est inversement proportionnel à l'épaisseur de l'interface et à sa viscosité.

1.4.3. Modélisation du comportement rhéologique

L'amélioration des propriétés des mélanges de polymères, par optimisation de leur morphologie, passe par une compréhension de leur comportement en écoulement durant l'opération de mélange. Du point de vue rhéologique, les mélanges de polymères sont considérés comme une dispersion de particules liquides déformables. Ainsi, leur comportement rhéologique va dépendre de l'état de la dispersion, de la forme et de l'orientation de la phase dispersée et aussi des interactions entre particules [32].

La rhéologie des dispersions peut être étudiée à deux niveaux :

- Niveau macro-rhéologique : mesure des propriétés rhéologiques de la dispersion telles que la viscosité et les contraintes normales
- Niveau micro-rhéologique : étude des mouvements individuels des particules.

Une des principales caractéristiques définissant le comportement rhéologique d'un matériau est sa viscosité. Celle-ci est liée à plusieurs paramètres et notamment la vitesse de cisaillement. Plusieurs modèles ont été proposés pour établir la relation entre la viscosité et la vitesse de cisaillement. L'un d'entre eux est la loi de puissance proposée par Oswald [82]. Dans ce modèle, la viscosité est donnée par l'équation :

$$\eta = K'|\dot{\gamma}|^{m-1} \dots \dots \dots (1 - 23)$$

Où η est la viscosité, $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement, K' est l'indice de consistance du fluide, m est l'indice de pseudoplasticité.

Cette loi offre l'avantage d'autoriser des calculs analytiques dans des géométries simples. Elle rend bien compte du comportement des polymères à vitesse de cisaillement élevée. Par contre, elle ne présente pas de plateau Newtonien et on obtient une viscosité infinie à vitesse de cisaillement nulle.

Afin de remédier à cette anomalie, le modèle de Carreau-Yasuda [83] prend en charge la courbure pseudoplastique en plus la partie Newtonienne d'où la viscosité est indépendante dans la zone terminale.

$$\frac{\eta_M - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(m+1/a)} \dots \dots \dots (1 - 24)$$

Où η_∞ La viscosité Newtonienne à gradient de vitesse infini (généralement nulle dans le cas des polymères fondus), λ le temps caractéristique de la transition entre le régime Newtonien et le régime pseudoplastique, a : le paramètre indiquant la courbure de cette transition, et m l'indice d'écoulement limite à fort gradient de vitesse.

Le modèle de Palierne [60-84] est une extension du modèle d'Oldroyd. Cette fois, le système étudié consiste en des particules viscoélastiques dispersées dans une matrice viscoélastique. Le modèle tient également compte des effets de la distribution de la taille des inclusions. Le modèle décrit le module complexe du mélange à partir des modules de la phase dispersée et de la matrice :

$$G_M^* = G_m^* \frac{1 + 3 \sum_i \varphi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2 \sum_i \varphi_i(\omega)} \dots \dots \dots (1 - 25)$$

Avec :

$$H_i^* = \frac{8 \left(\frac{\Gamma}{d_i}\right) [2G_m^* - 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*]}{80 \left(\frac{\Gamma}{d_i}\right) [G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* + 3G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*]} \dots \dots \dots (1 - 26)$$

Où G_M^* , G_m^* et G_d^* sont les modules complexes, en fonction de la fréquence, du mélange, de la matrice et de la phase dispersée respectivement.

1.4.4. Dynamique d'une goutte dans une matrice

Depuis les travaux de Taylor [85, 86] entre 1932 et 1934, le sujet de la déformation et de la rupture d'une goutte isolée dans un fluide sous écoulement a fait l'objet de plusieurs recherches, aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental. L'intérêt croissant que suscite une telle discipline est le fruit de son implication, entre autres, dans la conception des systèmes multiphasés tels que les mélanges de polymères pour des applications dans le secteur automobile, l'aérospatiale, l'électronique, l'électroménager. En plus, dans les émulsions avec applications en génie alimentaire, dans le domaine des peintures, les revêtements, les explosifs et autres applications industrielles. Les propriétés finales de ces mélanges sont étroitement liées à la morphologie générée au cours de leurs mises en œuvre. Par contre les travaux de recherche réalisés dans ce

sens visent à comprendre les différents mécanismes relatifs à la déformation des gouttes afin d'établir des modèles qui seraient capables de prédire le comportement des mélanges sous écoulement et finalement prévoir les propriétés finales sans faire l'expérience.

Pour ce qui est du comportement rhéologique, Taylor donne l'expression de la viscosité du mélange en fonction de la viscosité de la matrice η_m , du rapport de viscosité (η_r) et de la fraction volumique (φ) selon :

$$\eta_M = \eta_m \left[1 + \frac{5\eta_r + 2}{2\eta_r + 2} \varphi \right] \dots \dots \dots (1 - 27)$$

Notons qu'en faisant tendre le rapport de viscosité (et donc la viscosité de la phase dispersée) vers l'infini, l'équation (1-27) se réduit à celle d'Einstein (1906, 1911) pour des suspensions diluées de sphères rigides dans un liquide de viscosité η_m :

$$\eta_M = \eta_m \left(1 + \frac{5}{2} \varphi \right) \dots \dots \dots (1 - 28)$$

Pour des bulles (η_r tends vers 0), l'équation de Taylor prédit une légère augmentation de la viscosité :

$$\eta_M = \eta_m (1 + \varphi) \dots \dots \dots (1 - 29)$$

Il faut aussi faire remarquer que l'expression (1-29) ne contient pas d'information sur la taille des gouttes. Des expériences de visualisation réalisées par Taylor ainsi que par Bartok et Mason [87-88] montrent qu'à la limite des faibles déformations, les équations (1-28 et 1-29) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Taylor a proposé une relation permettant le calcul du diamètre maximal stable en régime de cisaillement simple :

$$D = \frac{[4\Gamma(\eta_r + 1)]}{\dot{\gamma}\eta_m \left(\frac{19}{4}\eta_r + 4 \right)} \dots \dots \dots (1 - 30)$$

Avec $\eta_r < 2.5$

La dernière équation n'est valable que dans le domaine de petites déformations sur des fluides newtoniens. La théorie de Taylor ne prévoit pas de rupture lorsque $\eta_r > 2.5$. En négligeant les effets de l'inertie, Oldroyd [89] propose l'équation suivante, donnant la viscosité d'une émulsion :

$$\eta = \eta_m \left[1 + \frac{(5\eta_r + 2)}{2(\eta_r + 1)} \varphi + \frac{(5\eta_r + 2)^2}{(\eta_r + 1)^2} \cdot \varphi^2 \right] \dots \dots \dots (1 - 31)$$

L'expression de la viscosité de la suspension proposée par Oldroyd (équation. 1-31) est, contrairement à celle de Taylor, non linéaire selon (φ). Le terme en φ^2 de l'équation a été introduit par Oldroyd de sorte que le modèle tienne compte de l'effet des interactions interparticulaires sur la réponse en contrainte de la suspension. Notons toutefois que, pour des émulsions à très faibles concentrations ($\varphi \ll 1$), le terme en φ^2 de l'équation (1-31) devient négligeable. Celle-ci se réduit par conséquent à la formulation de Taylor (équation 1-27).

En écoulement élongationnel pur, il a été montré que la rupture de gouttelettes pouvait avoir lieu même pour des rapports de viscosité supérieurs à 2.5. Dans un fluide newtonien, Grace [39] a établi la carte des valeurs critiques du nombre capillaire en fonction du rapport de viscosité pour les deux types d'écoulement (Figure 1.8). Ces courbes délimitent les domaines où la rupture de la gouttelette est possible.

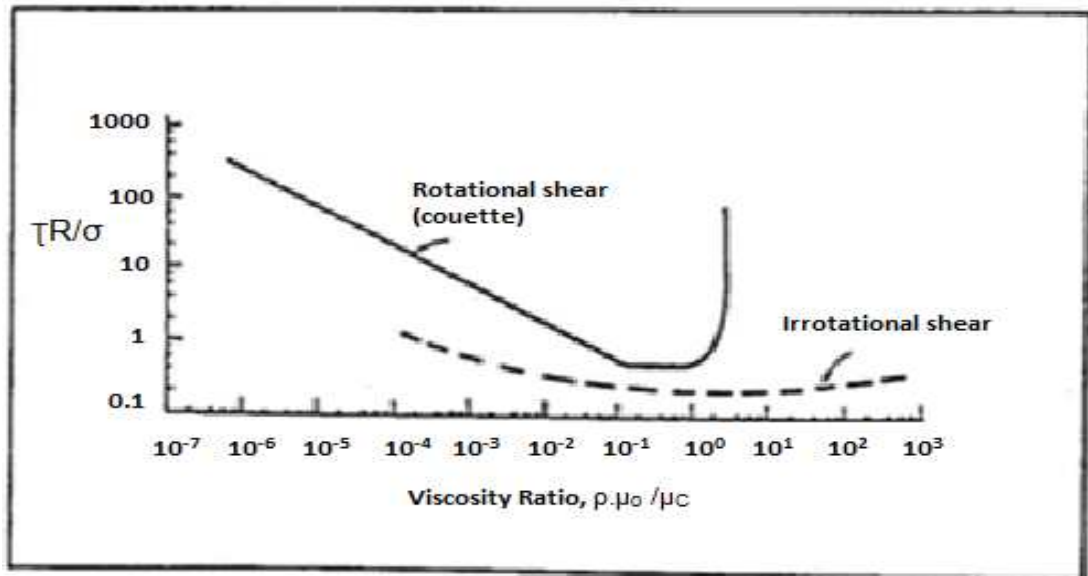


Figure 1.8. Comparaison de l'effet du rapport de viscosité sur la valeur du nombre capillaire critique dans un système en cisaillement et un système élongationnel [39].

Il a été montré que la rupture de la gouttelette dans un écoulement élongationnel est possible pour l'ensemble des rapports de viscosités, par contre pour un écoulement de cisaillement cette valeur est limitée à 3.8 d'après Ghodgaonkar et al. [57]. Dans le cas des mélanges de polymères, l'effet du

rapport du rapport de viscosité sur la morphologie a été étudié expérimentalement par Flumerfelt [90] et Wu [47]. Wu a étudié la rupture de la gouttelette dans un mélange de polymère pendant l'extrusion (extrudeuse bi-vis) avec un rapport de viscosité élevé $\eta_r > 4$. Il a établi une corrélation reliant le nombre capillaire au rapport de viscosité (équation 1-11).

Des résultats similaires ont succédé le travail de Wu. Mais sans qu'il y est une théorie ou une équation qui englobe l'ensemble des résultats expérimentaux.

1.5. Les polymères chargés

Les nanocomposites polymères consistent en une matrice polymère dans laquelle des particules inorganiques de dimensions nanométriques sont dispersées. Ces particules de forme anisotrope, ont des structures lamellaires, tubulaires, ou encore fibrillaires. Beaucoup d'études dans ce domaine concernent les nanocomposites ayant comme phase dispersée des particules de noir de carbone.

1.5.1. Intérêt du développement des polymères chargés

Depuis la première moitié du XX^{ième} siècle, les matières plastiques ont, dans de nombreux domaines, remplacé les matériaux traditionnels grâce à leur aptitude à la mise en œuvre, à leur faible densité, à de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'à certaines propriétés spécifiques (isolantes, optiques...).

Cependant, il apparait que si les performances de ces matériaux sont satisfaisantes à température ambiante, elles chutent soudainement à partir d'une certaine température caractéristique couramment appelée température de transition vitreuse T_g . C'est ainsi qu'est apparu l'idée d'étendre leur domaine d'application en conjuguant leurs avantages à ceux d'une phase inorganique et par suite, qu'est né le concept de matériau composite.

Plus récemment, l'introduction de renforts inorganiques est apparue comme un moyen économique de modifier les polymères afin de donner naissance, via un choix judicieux des composants et de la méthode d'élaboration, à des matériaux manifestant des propriétés améliorées et/ou nouveau :

- Thermiques (les charges minérales sont caractérisées par une conductivité thermique supérieure à celle des plastiques).

- De « retardateur de feu » (par les hydroxydes d'aluminium ou de magnésium, de silice) [91].
- De « barrière » (la présence de charges rallonge le parcours du gaz dans la structure).
- Electriques (composite isolant ou conducteur selon l'application),
- Optiques (à travers la préparation de thermoplastiques, par exemple PMMA, chargés et transparents).

1.5.2. Influence des charges sur la structure

Il est essentiel de bien comprendre la notion de matériau composite, on définit ce type de matériau comme un système associant intimement un renfort et une matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser avec synergie, ce qui impose souvent l'introduction d'un agent de liaison, essentiel pour la tenue du matériau et qui doit être considéré comme un élément aussi important que les deux constituants principaux.

L'introduction de charges implique non seulement un changement global de la structure mais aussi, plus localement, des modifications morphologiques. Ainsi, la surface particulaire influence la matrice environnante selon le type d'interaction qui les lie. Dans le domaine des polymères chargés, la théorie la plus répandue pour rendre compte de ces interactions particule-matrice est celle de l'adsorption ou de la chimisorption pendant la solidification, des molécules organiques viennent s'adsorber en surface des particules et des gradients de transport de masse sont créés près de l'interface [92].

La structure submoléculaire et la mobilité des chaînes sont affectées et les propriétés au voisinage de l'interface sont différentes des propriétés massiques, créant une zone particulière dénommée interphase.

Il apparaît que le choix du couple polymère-particule va être capital dans l'influence de la charge sur la cristallinité de la matrice car de nombreux renforts entraînent une imperfection des zones cristallines. Cet effet peut cependant être réduit, voir éliminé par un traitement de surface de la charge. Pour assurer une bonne cohésion du matériau, une bonne synergie entre la matrice et charge est donc nécessaire. Si par contre, l'agent de liaison ne joue pas son rôle lors d'une sollicitation, la matrice va rompre de manière précoce, entraînant la destruction du matériau. De plus, si le traitement de surface des charges n'est pas homogène, et

donc si l'interphase est imparfaite, le matériau est plus sensible aux dégradations environnementales.

L'introduction des charges est donc à l'origine de la création d'une interphase, qui devient un véritable constituant du matériau, et influence par conséquent sa cohésion et les propriétés générales qui en découlent.

1.5.3. Les nanocomposites

On parle de nanoparticules pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou quelques dizaines de nanomètres et qui vont, une fois introduites dans une matrice polymérique, apportent des propriétés particulières au matériau [93].

Parmi ces charges se trouvent :

- Les particules de silice colloïdale, sphériques, qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres (fumées de silice),
- Les feuillets de montmorillonite (argile) dont l'épaisseur est d'environ 0.96nm,
- Les microfibrilles de cellulose, dont le diamètre est lui aussi d'une dizaine de nanomètres et la longueur moyenne d'environ 1µm.
- Ainsi que d'autres formes minérales comme les feuilles de graphite exfolié, les nanotubes de carbone, les charges d'alumine, des additifs huilés (téflon...), des micas exfoliés...

1.6. Conclusion

Cette partie de la thèse a été consacrée entièrement aux systèmes multiphasés de mélanges de polymères. Une définition globale des différents matériaux polymères ainsi que les modes de polymérisation, suivie par les termes utilisés dans le domaine des mélanges de polymères. Vue l'importance d'adhésion entre les constituants formant le mélange, on a essayé de donner les paramètres influençant l'état de miscibilité et de glissement dans les mélanges des polymères. La rhéologie des mélanges à l'état fondu est largement discutée dans ce chapitre, et cela pour les mélanges binaire et tertiaire. Cela revient aux précieuses informations qu'elle nous livre pendant l'extrusion, et la phase de caractérisation. Finalement, une brève présentation est dédiée aux nanocomposites ainsi que les avantages qu'ils présentent et son rôle dans la matrice polymère.

CHAPITRE 2

MATERIELS, PROCEDURES EXPERIMENTALES DE MISE EN FORME ET METHODES DE CARACTERISATION

2.1. Introduction

Les matières plastiques se ramollissent au chauffage, elles sont utilisées sous forme de poudre ou de granulés que l'on fond. On leur ajoute souvent des agents de moulage, des stabilisants, des plastifiants, des colorants. La répartition homogène de ces additifs se fait par mélangeage. La mise en œuvre pour obtenir les formes désirées est réalisée par extrusion, moulage par injection, thermoformage, moulage avec soufflage, ou encore moulage avec compression. Le calandrage permet de faire des feuilles ou des plaques.

Pour les polymères thermodurcissables, le chauffage, la mise en forme et la polymérisation provoquant la synthèse et le durcissement du polymère, ont lieu simultanément ; le moulage en compression est très souvent utilisé.

Les élastomères sont mis en œuvre de façon similaire aux thermodurcissables ; on chauffe et on comprime dans un moule un mélange d'élastomères et d'agent de vulcanisation (réticulation).

2.2. Matériaux utilisés

Le polycarbonate (PC) est un thermoplastique très abondant qui exhibe de nombreuses propriétés avantageuses, qui sont utilisés dans des applications différentes. Parmi les propriétés les plus répandues, on cite sa bonne stabilité dimensionnelle à haute température, clarté et bonne résistance à l'impact (choc). Il a encore une bonne propriété électrique et une résistance au fluage, par contre sa résistance chimique est limitée. Le polycarbonate est formé par la liaison de dihydrique de phénols à travers un groupe carbonate (Tableau 2.1). Le polycarbonate est un thermoplastique amorphe transparent (plus de 92% de transmission de la lumière). La combinaison des propriétés optiques aux propriétés de résistance aux chocs donne des applications très variées : verre de lunette, compact disque, fenêtre. Parmi les thermoplastiques, le polycarbonate a une viscosité élevée et il peut être travaillé à haute température (extrusion,

injection et thermoforming). Le PC est hygroscopique donc il est recommandé aux industriels de le sécher avant toute utilisation.

Le polypropylène (PP) est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques.

Il est largement utilisé pour de nombreuses applications grâce notamment à sa faible densité, sa stabilité thermique et sa résistance à la corrosion. De plus, il peut être modifié de plusieurs manières. Le PP est un polymère très souple. Ses propriétés mécaniques comme la rigidité et la ductilité, sont fortement affectés par son degré de cristallinité. Cette dernière peut être influencée par son histoire thermique et sa tacticité. Selon l'organisation des groupements CH_3 le long du squelette carboné, trois configurations peuvent être distinguées : isotactique, syndiotactique et atactique. Quand tous les groupements méthyle sont du même côté de la chaîne du PP, il est isotactique. Dans ce cas les chaînes ont un arrangement très régulier ; par conséquent elles peuvent s'assembler facilement en une structure cristalline. Ainsi, plus la fraction volumique de la phase isotactique dans le polymère est élevée, plus le degré de cristallinité dans le PP est élevé. Dans la configuration syndiotactique, les groupements méthyliques sont alternativement de chaque côté de la chaîne de carbone. Cette structure rend le PP fortement flexible. Aucun ordre n'est présent dans le PP atactique : les groupes latéraux sont aléatoirement situés de chaque côté de la chaîne carbonée et donc le polymère a un degré de cristallinité très faible. Comparé au PP isotactique, le PP syndiotactique montre une résistance au choc plus élevée et une meilleure adhérence sur les surfaces. Le PP étant semi-cristallin, il y'a toujours deux phases, amorphe et cristalline. Quand le refroidissement est assez lent, les chaînes moléculaires ont le temps de s'organiser en fibrilles lamellaires. Ces structures se développent en dehors d'un noyau central dans les trois dimensions apportant une organisation avec une symétrie sphérique. L'ensemble s'appelle un sphérolite.

La température de transition vitreuse du PP isotactique autour de -10°C devrait le rendre souple à température ambiante. Son caractère semi cristallin (entre 40 et 50%) lui confère une certaine rigidité, caractérisée par un module d'élasticité en traction élevé (max : 1.6 GPa). Sa température de fusion comprise, selon les grades, entre 160 et 170°C et ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise œuvre. Toutes ces propriétés dépendent bien évidemment des grades de

polymère, c'est-à-dire de la longueur de chaîne, de la présence possible de nœuds de réticulation et de la polydispersité.

Le polystyrène est un polymère thermoplastique qui est obtenu par polymérisation du styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Structurellement, c'est une longue chaîne hydrocarbonée, possédant un groupement phényle attaché sur certains atomes de carbone. Il se présente sous deux formes selon le positionnement des groupements phényles : la forme syndiotactique, dans laquelle les groupements phényles se situent alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne et la forme atactique, dans laquelle les groupements phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne. Le polystyrène syndiotactique, de structure régulière, est cristallin, alors que le polystyrène atactique, irrégulier, est amorphe.

Il est transparent, incolore, rigide, relativement dur et cassant. Ses applications sont multiples : contenants alimentaires pour yaourts, œufs ou fromages, bouchons, électroménager, vaisselle jetable ou pour four micro-ondes, audiovisuels (cassettes vidéo, téléviseur, boîtier et support de disque compact), jouets, vitres.

Tableau 2.1. Représentation et dénomination des polymères synthétiques

Monomère	Polymère	Nom IUPAC	Nom courant	abréviation
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Poly(1-méthyléthylène)	Polypropylène	PP
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Poly(-phényléthylène)	Polystyrène	PS
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{H} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \end{array} \right]_n$	4[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol	Polycarbonate	PC

A cause de leur polymolécularité, les dimensions moléculaires des systèmes polymères sont définies en termes de valeurs moyennes par les masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) et en masse (\overline{M}_w). La première est définie comme la somme de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre, soit $N_i / \sum_i N_i$:

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \dots \dots \dots (2 - 1)$$

$N_i M_i$ Représentant la masse de chacune des familles d'espèces, leur somme désigne la masse totale de l'échantillon. Par conséquent \overline{M}_n est égale à la masse totale de l'échantillon divisée par le nombre total de moles d'espèces polymères présentes.

La masse molaire moyenne en masse est définie comme la somme de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en masse, soit $N_i M_i / \sum_i N_i M_i$:

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \dots \dots \dots (2 - 2)$$

D'après cette équation, on constate que les chaînes les plus longues possèdent un poids statistique plus élevé que celui des chaînes courtes.

L'évaluation de la polymolécularité se fait grâce à l'indice de polymolécularité (P) qui se définit comme le rapport de la masse molaire moyenne en masse sur la masse molaire moyenne en nombre :

$$I_P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \dots \dots \dots (2 - 3)$$

Les noirs de carbone (NC) se présentent sous forme de poudre dont les particules ont une forme sphérique et possèdent une taille comprise entre 20 et 500 nm. Dans une particule de noir de carbone, les atomes sont situés aux sommets d'hexagones dont les côtés ont la même longueur que dans le graphite. La distance entre ces plans varie entre 0.34 et 0.36 nm (Figure 2.1-a).

Ces particules s'associent, par liaison de Van der Waals à courte portée, en agrégats primaires dont la taille est de l'ordre de 0,1 μm (Figure 2.1-c). Ces agrégats peuvent à leur tour s'associer en agglomérats de quelques μm (Figure

2.1.d). Cependant, leur stabilité sous contrainte mécanique est nettement plus faible que dans le cas des agrégats primaires [93].

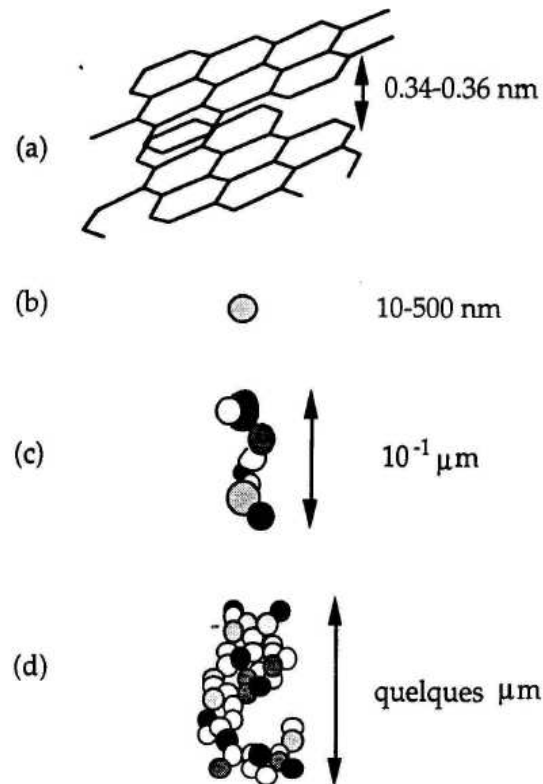


Figure 2.1. Echelles d'espace pour le noir de carbone [93]

Lorsque la matrice chargée NC devient hétérogène, le NC se situe préférentiellement dans l'une des deux phases et/ou à l'interface. D'un point de vue pratique, le pourcentage de noir de carbone nécessaire pour atteindre le seuil de percolation diminue [94-96] on parle alors de percolation multiple [95] ou de double percolation [93].

2.3. Outils de mise en œuvre des mélanges de polymères

L'objet de cette partie est de décrire les outils de mise en œuvre pour réaliser les mélanges de polymères et des nanocomposites, leurs principes et leurs spécificités.

2.3.1. Procédé d'extrusion

Procédé très ancien, l'extrusion a été largement utilisée dans plusieurs domaines, en particulier dans le domaine agroalimentaire (fabrication de pâtes alimentaires) en utilisant de vis de type Archimède [97]. Dans le cas des

polymères synthétiques, ce procédé a été appliqué au début du 20^{ème} siècle au domaine du caoutchouc, puis il s'est élargi au domaine des matières thermoplastiques, comme moyen de fusion, de plastification, d'homogénéisation et de convoyage. Cette technologie est désormais de plus en plus employée comme procédé de synthèse pour assurer des réactions chimiques ou modifier des polymères. On peut distinguer deux grandes familles d'extrudeuses : les extrudeuses mono-vis et les extrudeuses bi-vis. On parle d'extrusion mono-vis lorsqu'il existe une vis unique, tournant au sein d'un fourreau cylindrique et d'extrusion bi-vis lorsque l'on a deux vis généralement parallèles tournant à l'intérieur d'un fourreau dont la section a la forme d'un cône. Dans cette deuxième famille, on trouve deux grandes classes : bi-vis contrarotatives et bi-vis corotatives. La principale différence réside dans le mode de convoyage de la matière. En mono-vis, la progression du polymère vers l'aval s'effectue sous l'action des forces de frottements dans la zone de transport solide et sous l'action des forces de viscosité en phase fondue. Si le matériau colle aux parois de la vis, il va tourner avec elle. En bi-vis, le mode de convoyage de la matière est très différent selon la nature des éléments constituant le profil de vis et c'est l'effet de déplacement positif des vis, agissant comme une pompe à en grenage, qui va faire progresser la matière de l'amont vers l'aval. En extrusion mono-vis, les vis sont dans la majorité des cas monofilets (un seul filet hélicoïdale dans un plan perpendiculaire à l'axe des vis). En extrusion bi-vis, on trouve des éléments de vis à un, deux ou trois filets, mais les vis à deux filets sont les plus répandues.

En extrusion bi-vis, le mécanisme de fusion est rapide. En effet, quelques centimètres suffisent pour passer du granulé solide ou de la poudre à une matière totalement fondue.

L'extrusion est une technique de transformation continue, rapide et peu coûteuse ; elle est très répandue. Elle permet à partir de granulés ou de poudre de polymère, la fabrication de tubes et autres profilés, de feuilles, de rubans, de tiges, de plaques de gaines ... etc

Des granulés de polymères sont chauffés et comprimés par une vis sans fin qui tourne dans un fût chauffé et qui pousse le plastique vers un outillage appelé filière. La vitesse tasse et mélange le polymère qui se fluidifie à l'approche de l'extrémité chaude du fût. Là, il est poussé à travers la filière puis refroidi pour garder la forme transformée.

2.3.2. Extrudeuse

L'extrusion dans sa forme la plus générale consiste à pousser une matière fluide à travers une filière qui lui donnera une forme et une géométrie voulues. Cette opération consiste à utiliser deux sources d'énergie, la température et/ou le cisaillement. Ce procédé est très développé pour la mise en œuvre des polymères thermoplastiques [35].

Les principaux outils utilisés dans l'industrie des polymères pour l'opération de mélange sont les extrudeuses mono-vis ou bi-vis, le mélangeur interne et la calandre. Lors de l'opération de mélange mécanique, les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des constituants et les conditions de mise en œuvre (écoulement complexe imposé, température, temps de séjour...) vont contrôler la morphologie et par conséquent les propriétés du produit fini. On comprend donc la nécessité d'arriver à contrôler l'évolution de cette morphologie lors du procédé de mise en œuvre [36]. Dans notre cas, on a utilisé une mini extrudeuse bi-vis de type Haake Minilab.

2.3.3. Caractéristiques techniques de l'extrudeuse

La Mini extrudeuse Haake MiniLab a des vis coniques corotatives ou contrarotatives et interpénétrés de 109.5cm de longueur et de 14.5mm de diamètre. Le fourreau comporte deux alésages lisses sécants, d'où une forme de huit. La puissance du moteur est de 400W, le couple maximum et la vitesse des vis sont respectivement de 5 N.m par vis et 360 tr/min. Un piston de 6 bars permet d'introduire la matière dans la conduite d'alimentation de 15 mm de diamètre. La température de chauffe est unique pour tout le bloc d'extrusion. Le mélange peut s'effectuer en cycle fermé ou en cycle ouvert. En cycle fermé, le mélange est réinjecté au début des vis par un retour d'alimentation de la matière tandis qu'en cycle ouvert l'extrudât est évacué par une conduite cylindrique de 2.5 mm de diamètre (annexe 1).

2.4. Méthodes et techniques de caractérisation des polymères et de leurs mélanges

Les mélanges de polymères ont été caractérisés par différentes techniques, tel que la visualisation par microscopie électronique à balayage, afin de

photographier la morphologie générée par la préparation des mélanges. Les propriétés thermiques ont été déterminées à travers le balayage calorimétrique différentiel (DSC) et la stabilité des mélanges à travers la thermogravimétrie.

2.4.1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

2.4.1.1. Principe de la méthode

Le principal objectif de la chromatographie d'exclusion stérique (CES) connue sous l'appellation anglosaxonne SEC (Size Exclusion Chromatography) est le fractionnement de polymères en solution selon leur taille ou plus précisément selon leur volume hydrodynamique. Cette technique permet d'accéder à la distribution des objets présents et aux masses moyennes en nombre et en masse.

La SEC est une chromatographie en phase liquide à haute pression, son principe repose sur la nature de la phase stationnaire des colonnes dans lesquelles on injecte le polymère en solution très diluée. En effet ces colonnes sont remplies de matériaux poreux. Si on injecte un ensemble polydispersé de macromolécules en tête de colonnes, ces macromolécules vont s'attarder plus au moins longtemps dans les pores selon leur taille et vont être éluées selon des volumes hydrodynamiques V_H décroissants. Les petites molécules vont pouvoir visiter les pores les plus petits et les moins accessibles et vont par conséquent rester longtemps dans la colonne. Les grosses molécules, vont se contenter de traverser la colonne en utilisant les grands espaces du matériau de remplissage (volume interstitiel V_i). Le volume qu'une molécule peut visiter est le volume accessible (V_{acc}). Il est composé du volume interstitiel (V_i) auquel s'ajoute une fraction du volume poreux (V_P). Le volume d'éluion d'une macromolécule (V_e) est donc toujours compris entre (V_i) (cas d'une exclusion totale) et V_i+V_P si la molécule est suffisamment petite pour visiter tout le volume poreux. On a alors la relation suivante :

$$V_e = V_i + K V_P \dots \dots \dots (2 - 4)$$

Où : $K = V_{acc}/V_P$; K décrit le degré de pénétration de l'échantillon dans le volume poreux.

2.4.1.2. Appareillage et méthode de caractérisation

La colonne utilisée pour toutes les analyses SEC présentées dans ce travail est la colonne G5, spécifique aux polymères dont les caractéristiques sont les suivants : JORDI-gel (longueur 50 cm, diamètre des billes de polystyrène divinylbenzène 5 μm , porosité 500A). Les analyses sont faites dans le THF et les colonnes sont préalablement étalonnées par des échantillons monodisperses de polystyrène de masses molaires bien définies. Afin de caractériser les fractions éluées, il est nécessaire de placer en sortie de colonne un détecteur qui va différencier chaque espèce. De plus en plus fréquemment, plusieurs détecteurs sont placés en série à la sortie de l'appareil. Celui que nous avons utilisé est un réfractomètre différentiel (R410 de Millipore-Waters). C'est le détecteur de base. Il permet de mesurer l'incrément de l'indice de réfraction de la solution et celui du solvant au cours de l'élution. La différence entre l'indice de réfraction de la solution et celui du solvant permet de détecter les différentes espèces et d'en mesurer la concentration après un étalonnage préalable et adapté aux macromolécules analysées.

Finalement, le traitement informatique des chromatogrammes permet d'effectuer les sommations nécessaires pour calculer les différentes masses moyennes M_n , M_w et l'indice de polymolécularité (I_p) (annexe 2).

2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.4.2.1. Principe de la méthode

La microscopie électronique est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions (Figure 2.2).

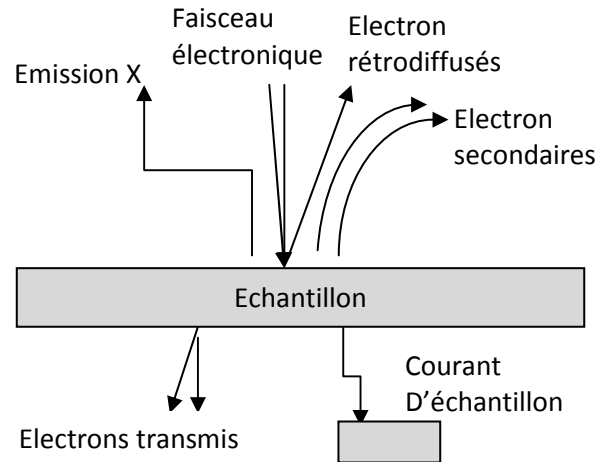


Figure 2.2. Représentation schématique des interactions faisceau-surface échantillon

Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

2.4.2.2. Appareillage et méthode de visualisation

Les échantillons cryofracturés sont déposés sur des pastilles de carbone double face fixées sur des plots. Ces plots sont placés sur le support d'un métalliseur. La chambre du métalliseur (Annexe 3) est fermée et placée sous vide d'air. Un balayage d'argon permet d'éliminer l'oxygène dans la chambre. Lors de la mise en fonctionnement du métalliseur une forte tension, de faible intensité, traverse une feuille d'un alliage Or/PI. Les atomes s'ionisent alors et se déposent à la surface de l'échantillon d'une épaisseur de 2 à 3 nm. La chambre de métalliseur est ensuite ramenée à la pression atmosphérique puis les échantillons sont introduits dans la chambre du microscope. Selon le type d'échantillon à analyser, les conditions opératoires peuvent changer. En général, une distance de travail entre le bras du canon et l'échantillon comprise entre 10 et 12 mm est retenue. Une tension d'accélération des électrons variant entre 10 à 15 kV est généralement admise, de même qu'un courant de sonde compris entre 50 à 150A.

La morphologie des mélanges élaborés aux différentes compositions, a été étudiée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) de marque Hitachi S-3200N (Annexe 3). L'observation est réalisée sur des surfaces après cryofracturation à très basse température (azote liquide). Cette méthode permet de conserver intacte la morphologie générée par l'extrusion de l'échantillon, puisqu'aux basses températures, l'ensemble des constituants sont à l'état vitreux,

et ne sont pratiquement pas déformés lors de la fracturation. La métallisation par un alliage Or/Palladium est réalisée pour rendre le matériau plus conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur le matériau et cela avec un appareil de métallisation : Thermo VG. Scientific (Annexe 3).

2.4.3. Méthodes thermiques de caractérisation

L'ensemble des techniques dans lesquelles on mesure une propriété physique donnée d'une substance et/ou l'on analyse ses produits de réaction en fonction de la température, lorsqu'elle est soumise à un programme contrôlé de température, est connu sous le nom d'analyse thermique [97]. Il existe au moins une dizaine de méthodes thermiques qui diffèrent selon les propriétés mesurées et le programme de température imposé. Ces techniques sont largement utilisées dans le contrôle de qualité et dans la recherche relative aux produits industriels tels que les polymères, les produits pharmaceutiques, les argiles et les substances minérales, les métaux et les alliages. Nous nous limitons dans notre étude à deux méthodes qui fournissent essentiellement des informations de type chimique plutôt que physique. Il s'agit de l'analyse thermique différentielle (calorimétrie différentielle à balayage) et la thermogravimétrie.

2.4.3.1. Analyse calorimétrique différentielle

2.4.3.1.1. Principe de la méthode

On appelle propriétés thermomécaniques, les caractéristiques mécaniques directement conditionnées par la température. Elles sont liées à l'état physique du matériau polymère dans le domaine de températures. Les températures spécifiques sont celles qui séparent deux états morphologiques d'un polymère comme :

- La température de transition vitreuse (T_g) qui sépare l'état vitreux à $T < T_g$ de l'état caoutchouteuse à $T > T_g$;
- La température de fusion T_m et la température de cristallisation T_c ;

A titre d'exemple, la figure 2.3 montre les différentes températures spécifiques d'un polymère semi cristallin (PP) et d'un polymère amorphe (PC) mise en évidence par une analyse enthalpique différentielle (DSC) :

- A l'état vitreux les mouvements de segments de chaînes ne sont pas impossibles mais fortement ralentis, ce qui rend le matériau dur et cassant ; alors qu'à l'état caoutchouteuse le mouvement d'un nombre limité de segments est possible, ce qui autorise un comportement d'écoulement visqueux du polymère.
- La fusion des polymères semi-cristallins correspond à une transition thermodynamique du premier ordre. Les zones cristallines des polymères passent à l'état liquide visqueux. On note que dans le cas des polymères à degré de polymérisation élevé, la température de fusion est indépendante de la masse molaire.
- La cristallisation n'est pas une transition systématique de la fusion, car un phénomène de surfusion engendre un décalage entre la température de fusion et la température de cristallisation lors d'une expérience de montée et descente en température. La vitesse de refroidissement influe sur la surfusion : plus la vitesse sera grande, plus le décalage sera important jusqu'à obtenir une trempe, c'est-à-dire l'absence totale de cristallisation lors du refroidissement, et le maintien de polymère dans un état totalement amorphe.

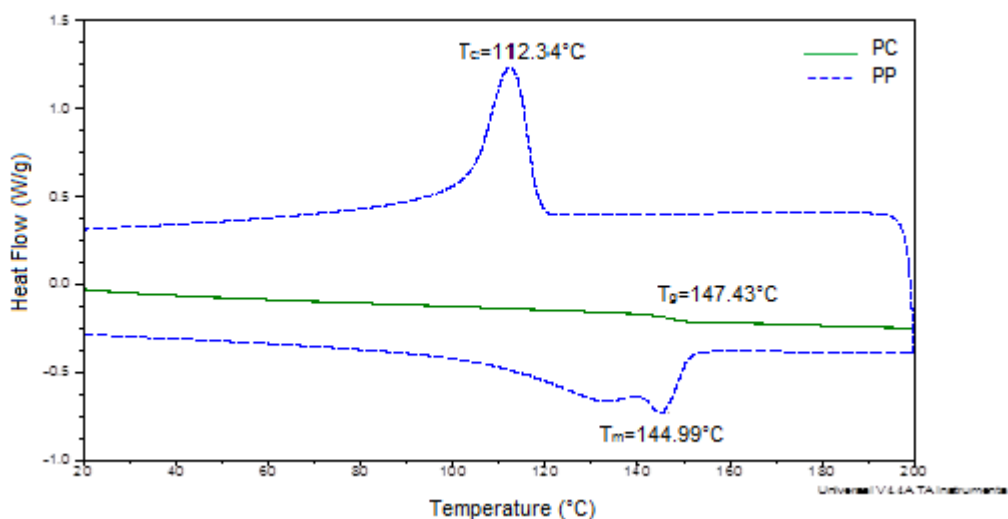


Figure 2.3. Exemple de la trace DSC d'un polymère amorphe (PC) et d'un polymère semi-cristallin (PP)

2.4.3.1.2. Appareillages et mise en œuvre

Les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle permettent d'avoir des informations précieuses concernant l'effet de la partie amorphe sur les

propriétés thermiques de la phase semi cristalline et vis-versa. Cette information présente un intérêt certain puisque l'on sait que les propriétés du produit dépendent fortement de la morphologie, celle-ci étant influencée par les conditions de préparation.

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) mesurent les échanges énergétiques nécessaires à assurer le maintien d'une montée ou d'une descente en température programmée à vitesse constante. Par ce moyen, il est possible d'observer un certain nombre de transformations physiques comme la fusion, la cristallisation, et la transition vitreuse. Ces transformations sont caractérisées respectivement par leurs températures et leurs énergies (enthalpies et capacités calorifiques).

Les expériences se sont déroulées sur un appareil TA Instrument type Q100, calibré en température en Indium ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$; $\Delta H_c = 28.45 \text{ J/g}$) (Annexe 4). La régulation en température se fait en présence d'azote gazeux à la montée et d'azote cryogénique à la descente, ce qui nous permet d'effectuer nos analyses en milieu inerte et avec différentes rampes de chauffe et de refroidissement. Concernant nos échantillons, on a utilisé le protocole suivant :

- Une montée rapide jusqu'à 200°C , afin d'effacer l'histoire thermique des échantillons, suivie d'un isotherme pendant 10min.
- Une descente jusqu'à 10°C avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'un isotherme pendant 1min.
- Une monte de température jusqu'à 200°C avec la même vitesse de descente suivie d'un isotherme pendant 1min.
- Une deuxième descente dans les mêmes conditions pour confirmer les résultats de la première descente.

Ce programme a été exécuté sur l'ensemble des échantillons (matériaux purs et mélanges). Le poids des échantillons à analyser ne dépasse pas les 10mg. On utilise des capsules ouvertes, afin d'éliminer les traces d'humidité dans les échantillons pendant la première montée en température.

Dans l'ensemble des courbes DSC obtenus, l'air des pics de fusion (chaleur latente de fusion, endothermique) est théoriquement proportionnel au taux de cristallinité du polymère. En effet, le polymère est pratiquement soumis à un

phénomène de trempe à sa sortie d'extrudeuse. Quant au refroidissement, la descente se fait à de faible vitesse (10°C/min) pour favoriser la recristallisation.

Le taux de cristallinité est donné par l'expression :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\phi \Delta H_f^\circ} \times 100 \dots \dots \dots (2 - 5)$$

Avec :

- ΔH_f° (J/g) : enthalpie théorique de la fusion du polymère 100% cristallin ; elle est de l'ordre de 209 J/g pour le Polypropylène [98-99].
- ϕ : le taux du polypropylène dans le mélange.

2.4.3.2. Méthodes thermogravimétriques

2.4.3.2.1. Principe de la méthode

La thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant de mesurer la variation de masse d'un échantillon sous une variation de température, ou sur un palier de température sous une atmosphère inerte. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau, la réaction de réticulation ou le taux de l'eau dans l'échantillon.

2.4.3.2.2. Appareillage et méthodes de caractérisation

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées en utilisant un appareil TA Q500 Instruments avec la méthode Hi-résolution (50°C/min) sous un flux d'azote (60ml/min) (Annexe 4). Les mélanges et les granulés d'environ 10mg sont placés dans une nacelle en platine. L'ensemble des échantillons ont subi la même histoire thermique, chauffage entre 20 jusqu'à 1000°C sous un flux d'azote. Le graphe de la masse absolue ou relative en fonction du temps est appelé thermogramme ou courbe de décomposition.

2.4.4. Rhéologie à l'état fondu (Géométrie plan-plan)

2.4.4.1. Principe de la méthode

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau polymère à l'état fondu. Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement)

linéaire ou sinusoïdale, à un taux de cisaillement ou à une fréquence donnée, et enregistrer la force normale et le couple correspondants.

Le système est constitué de deux plateaux (Figure 2.4), entre lesquels se trouve l'échantillon. Le plateau supérieur est fixe et relié à la cellule de mesure, l'autre oscille à la vitesse angulaire Ω . Les trajectoires des points matériels sont des cercles et les surfaces de cisaillement des plans.

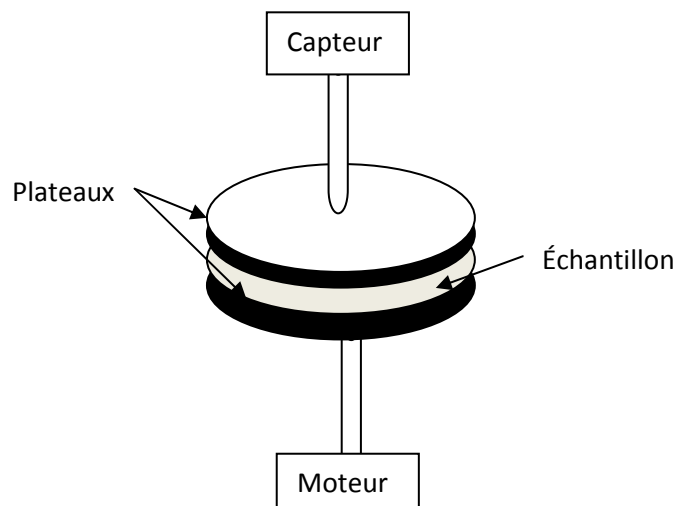


Figure 2.4. Principe du cisaillement plan-plan

On applique au matériau une déformation sinusoïdale et on mesure le couple tangentiel C et le déphasage δ . Le couple C est relié aux contraintes de cisaillement générées par les forces visqueuses suivant l'expression :

$$C = 2\pi \int_0^{R_1} \tau^* r^2 dr \dots \dots \dots (2 - 6)$$

$$\text{Avec : } \tau^* = G^* \gamma^* \quad \text{et} \quad \gamma^* = r \theta^* / h$$

Où τ^* est la tension de cisaillement (Pa), R_1 est le rayon des plateaux (mm), G^* est le module dynamique complexe (Pa), γ^* est la déformation (rad), θ^* est l'angle de cisaillement (rad) et h , l'entrefer (mm).

La mesure de l'angle de déphasage permet d'accéder aux parties réelles et imaginaires de G^* :

$$G' = G^* \cos \delta \dots \dots \dots (2 - 7)$$

$$\text{Avec : } G^* = 2hC^* / \pi R_1^4 \theta^*$$

$$G'' = G^* \sin \delta \dots \dots \dots (2 - 8)$$

G' : Module de conservation (Pa)

G'' : Module de perte (Pa)

- Déformation critique

Il existe une déformation critique, γ_c au-delà de la quelle les équations de la viscoélasticité linéaire ne s'appliquent plus. Lorsque l'amplitude de la déformation est supérieure à cette valeur critique, le matériau commence à se déstructurer et les modules G' (élastique) et G'' (visqueux) chutent. Avant cette valeur, le matériau se trouve dans la zone viscoélastique linéaire et les modules G' et G'' sont indépendants de la déformation. Expérimentalement pour déterminer γ_c , le matériau est soumis à une déformation d'amplitude croissante et de fréquence constante.

La limite de déformation a été déterminée pour chaque composition seule, elle varie entre 1 et 10% pour l'ensemble des compositions. Sur la figure 2.5 est représenté un exemple de balayage en déformation.

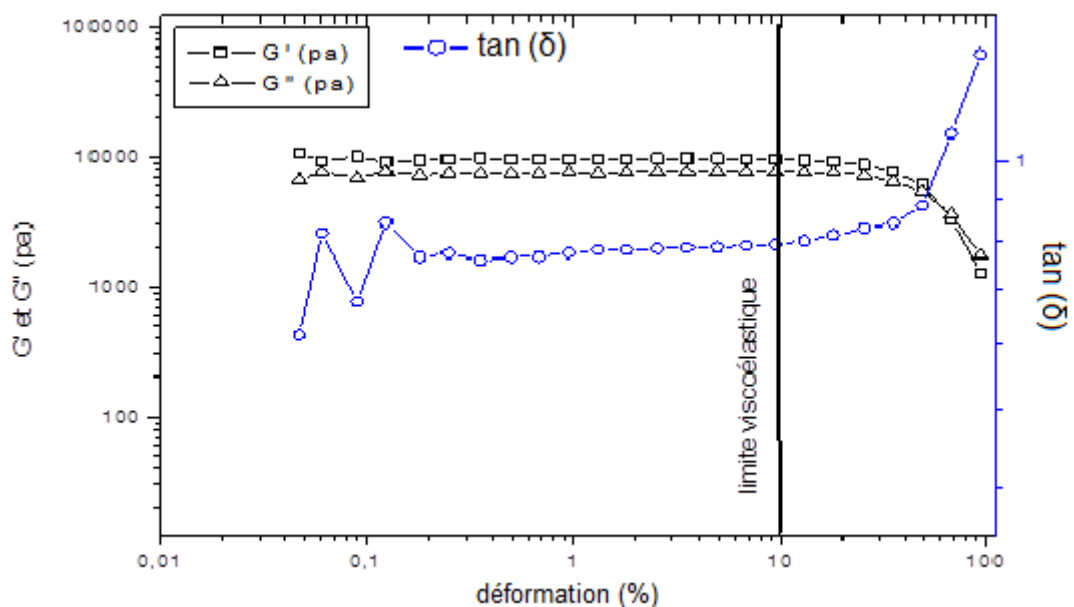


Figure 2.5. Balayage en déformation du mélange PP90/PC10 à la température de test de 200°C et à la fréquence de 100rad/s

Par conséquent, pour pouvoir étudier l'évolution temporelle des différents matériaux sans déstructurer la microstructure interne. Nous avons choisi une amplitude de déformation maximum possible se situant toujours dans la zone de

viscoélasticité linéaire, cela pour atteindre la zone terminale des modules dynamique.

- Balayage en fréquence

Après la détermination de la limite de déformation, on procède à la détermination des modules dynamique. Pour cela, le mélange (matériau) est soumis à une déformation d'amplitude constante et de fréquence décroissante. La figure 2.6 représente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence. On constate que lorsque la fréquence diminue, le module élastique et le module visqueux diminuent eux aussi. Dans la zone terminale (faible fréquence) le module élastique est approximativement proportionnel à ω^1 par contre le module visqueux est proportionnel à (ω^2) . Cette tendance affirme le comportement viscoélastique de ce type de mélange.

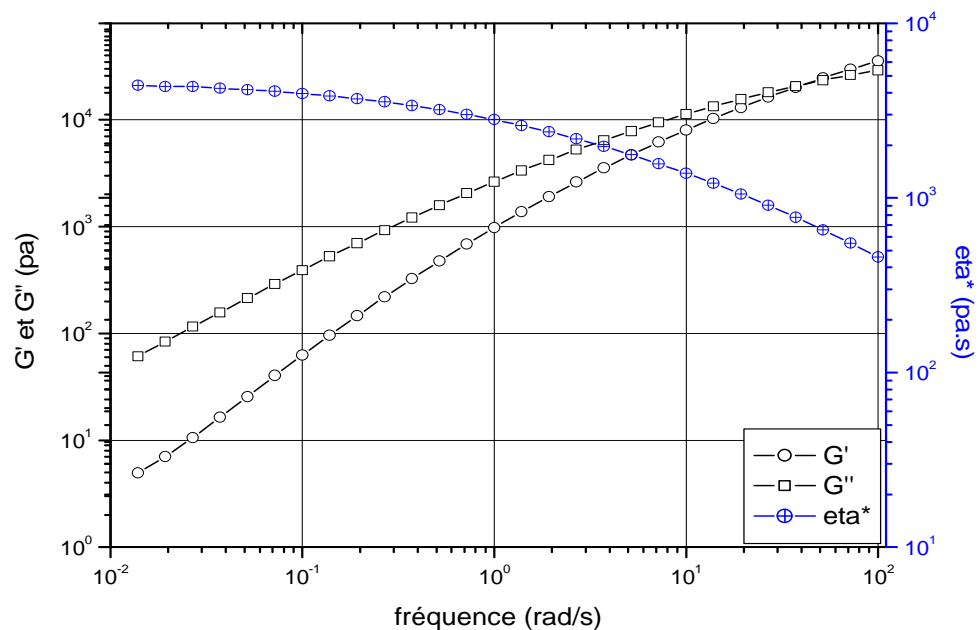


Figure 2.6. Variation des modules élastique et visqueux et la viscosité complexe en fonction de la fréquence

Ces derniers essais permettent d'obtenir l'évolution du module complexe G^* , de la viscosité complexe η^* et du déphasage δ en fonction de la fréquence. Il est alors facile d'exprimer les composantes élastique et visqueuse du module

complexe, G' et G'' qui fournissent des informations structurales sur les mélanges de polymères.

2.4.4.2. Appareillage de mesure des propriétés rhéologiques

Pour une meilleure étude de différents systèmes polymères, on a utilisé deux types de rhéomètres (à déformation ou à contrainte imposée).

Le rhéomètre utilisé est de type RDA II (Rheometric Dynamic Analyzer) fonctionnant à déformation imposée (Annexe 5). Cet appareil peut fonctionner en mode écoulement (statique) ou oscillatoire (dynamique). Il est surtout dédié à l'étude des composés à « fortes propriétés mécaniques » et plus particulièrement dans notre cas, les mélanges de polymères et les nanocomposites. Il est mal adapté aux milieux relativement liquides.

Le rhéomètre à contrainte imposée (Annexe 5) a été utilisé pour les échantillons visqueux en mesure dynamique. La géométrie utilisée est de type plan-plan de diamètre 20mm, muni d'un système anti-oxydation efficace permet de contrôler visuellement l'aspect des bords de l'échantillon.

Pour les mesures, l'appareil applique un couple (donc une contrainte) et mesure le déplacement angulaire, c'est-à-dire la déformation (donc la vitesse de rotation et la vitesse de cisaillement). Le rhéomètre peut être équipé par différents corps de mesure selon le domaine de viscosité (plan-plan, cône-plan, double cône, cylindres coaxiaux), deux systèmes de contrôle de température : effet Peltier et bain à recirculation. Le logiciel de pilotage et de traitements des données est le RheoWin 3.

2.5. Préparation des mélanges de polymères

Après la présentation des propriétés standards des matériaux utilisés et du matériel de caractérisation des mélanges de polymères, ainsi que les méthodes de mise en œuvre, on décrira les méthodes de préparation des mélanges de polymères.

L'élaboration des mélanges de polymère immiscibles est accomplie avec la mini-extrudeuse bi-vis conique en co-rotation de type CTW5 (Haake MiniLab) décrite dans l'annexe1 sous 200°C et 50tr/min. Le temps d'extrusion est fixé à 10min, un temps suffisant pour avoir une distribution homogène de la phase dispersée dans la matrice ainsi un couple relativement constant. Augmenter le

temps d'extrusion sous forte cisaillement mène à la dégradation des constituants de mélange. Cet appareil permet l'élaboration d'une quantité réduite de mélange polymère, de l'ordre de 5 à 7g par mélange. Ceci permet ainsi de travailler avec de faibles quantités de charge parfois coûteuse.

Avant de procéder au mélangeage des polymères, et après pesage de chaque constituant, les granulés sont placés dans un four avec une faible quantité d'antioxydant (BHT) à 90°C pendant 18h, et cela pour améliorer la stabilité du polypropylène (PP) et d'éliminer les traces d'humidité dans le polycarbonate (PC).

Les pastilles destinées aux tests rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'une presse à plateaux chauffants Carver (USA). Les moules de 20 et 25mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur ont été remplies par l'extrudât puis posés sous le plateau de la presse à 200°C, on procède au dégazage de l'échantillon (pressage de l'échantillon pour 10s suivie d'une décompression 3 fois). Cette opération permet d'éliminer les bulles d'air des pastilles. L'opération de pressage sous 12T durera 5min, le refroidissement des plateaux se fait à l'air libre. Les pastilles à 8mm de diamètre ont été coupées directement de barrettes de l'extrudât.

2.6. Détermination de la co-continuité par gravimétrie

La méthode gravimétrique est utilisée pour le calcul de l'étendu de la phase continue. La co-continuité peut facilement être déterminée lorsqu'on dispose d'un solvant capable d'extraire sélectivement une des deux phases. L'opération d'extraction se déroule à des temps différents, on injecte les échantillons dans des flacons moitié remplis par un solvant, puis soumis sur une table de mélangeage de marque Stuart (Roller mixer SRT9D) et qui tourne à une vitesse modérée, après un temps (t), les échantillons sont séchés dans un four à 80°C pendant 1h afin de s'assurer de l'absence des traces du solvant, puis repesés, le calcul de la continuité utilise l'équation (2-9) :

$$\%Continuité = \left[\frac{m_i - m_f}{m_i} \right] \times 100 \dots \dots \dots (2 - 9)$$

Où m_i est la masse initiale de l'échantillon et, m_f la masse finale de l'échantillon.

Ces conditions expérimentales ne sont pas toutes exécutées dans les trois parties de la thèse. Pour cette raison au début de chaque partie, on a essayé

d'exposer brièvement les conditions expérimentales retenues. Dans le but de ne pas encombrer les autres chapitres, on a essayé de donner le maximum d'information sur les techniques de caractérisation des polymères (au sein de notre laboratoire) ainsi que la méthode de préparation et le matériel utilisé.

CHAPITRE 3

ETUDE DES MELANGES BINAIRES PP/PC INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE SUR LE COMPORTEMENT MORPHOLOGIQUE, THERMIQUE ET RHEOLOGIQUE

3.1. Introduction

Dans cette partie, on présente tout d'abord les polymères utilisés et on donne leurs propriétés, en décrivant le choix du couple matrice/phase dispersée.

On décrit par la suite le procédé de mise en œuvre des mélanges, l'extrusion bivis, en donnant une description générale du procédé d'extrusion, suivie des caractéristiques techniques de l'appareil (extrudeuse Minilab bi-vis).

Pour la caractérisation des matériaux de base et des mélanges, on portera une grande attention à la description des méthodes d'analyse utilisées.

Dans cette étude, on a étudié une série de gammes de compositions du mélange PP/PC de 0 à 100% PC à proportion variant de 10% en poids (Tableau 3.1).

Tableau 3.1. Composition des mélanges PP/PC préparés

Mélange	Polypropylène (PP)	Polycarbonate (PC)
PP100PC0	100	0
PP90PC10	90	10
PP80PC20	80	20
PP70PC30	70	30
PP60PC40	60	40
PP50PC50	50	50
PP40PC60	40	60
PP30PC70	30	70
PP20PC80	20	80
PP10PC90	10	90
PP0PC100	0	100

Nb : on rajoute 0.2% en poids de l'antioxydant BHT pour l'ensemble des échantillons.

3.2. Matériaux utilisés

Les polymères utilisés dans cette étude sont d'origine industrielle. Le polypropylène isotactique (PP Moplen RP241H) sous forme de granulé est fourni par la société Basell (Netherland). Il possède les caractéristiques suivantes : indice de fluidité (MFI) de 1,8g/10min sous conditions (230 °C, 2,16 kg) et une densité de 0,905 g/cm³.

Le polycarbonate (PC) Lexan A-130 est fourni par la société General Electric. Co (USA) sous forme de granulé, avec un indice de fluidité (MFI) de 3 g/10min sous conditions (300 °C et 1,2 kg). L'analyse thermique donne une température de transition vitreuse de 147 °C.

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Chromatographie d'exclusion stérique

Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF a été réalisée sur le polycarbonate, afin de déterminer les masses molaires moyennes. La polymolécularité peut jouer un rôle très important sur les mécanismes de diffusion des chaînes et leurs comportements rhéologiques [100]. La colonne utilisée pour ce type de polymère est une colonne PL jeu G5 de PL (Polymer Laboratories). Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Masses molaires moyennes du polycarbonate

Matériau	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	I_p (-)	Remarque
polycarbonate	46470	15640	2.975	Distribution de Flory

On remarque un faible indice de polymolécularité qui ne dépasse pas 3. Ce qui nous laisse penser que la distribution des macromolécules du polycarbonate utilisé est homogène. La polymolécularité du polymère affecte fortement l'allure de la courbe d'écoulement. On constate que, lorsque la distribution des masses molaires est plus large, la viscosité quitte le plateau newtonien à des gradients d'autant plus bas, et que la diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement est d'autant plus lente. Ce comportement s'interprète aisément par l'existence de temps de relaxation longs, caractéristiques de chaîne plus long [101].

3.3.2. Morphologie développée durant l'extrusion

La morphologie des mélanges avec différentes concentrations du PC est illustrée dans la figure 3.1. Les échantillons photographiés sont pris directement de l'extrudât afin d'évaluer l'effet de la composition sur la taille et la forme de la phase dispersée. En général, la morphologie des mélanges polymères est liée directement aux propriétés viscoélastiques de chaque phase [102].

On remarque que les morphologies générées par l'extrusion sont divisées en deux grandes familles : une dispersion sous forme de gouttelettes ou de filaments dans la matrice avec une co-continuité des deux phases. Il est clair d'après les micrographes que, lorsque le taux du PC augmente dans le mélange, la taille des gouttelettes PC augmentent au fur et à mesure jusqu'à atteindre une certaine limite de composition (30% en poids), en dépassant cette composition, les deux polymères forment des structures de phases co-continues. Avec l'augmentation du taux de PC, on atteint l'inversion de phases, le PC forme la phase continue (matrice) par contre le PP devient la phase dispersée. La morphologie des échantillons PP90PC10 (Figure 3.1-a), PP80PC20 (Figure 3.1-b) et PP70PC30 (Figure 3.1-c) présente une phase dispersée sphérique (PC) dans la matrice (PP). Par contre, les échantillons PP60PC40 (Figure 3.1-d et d'), PP50PC50 (Figure 3.1-e) et PP30PC70 (Figure 3.1-g) des lamelles ou filaments dans la matrice ou la co-continuité s'installe. Les micrographes (Figure 3.1d et d') montrent une réelle description de la microstructure (en deux dimensions) générée par l'extrusion d'un mélange de polymère. En se basant seulement sur le premier micrographe, on conclut que la phase dispersée est formée par des gouttelettes dans la matrice, par contre, l'accouplement de la vue transversale avec la vue longitudinale par rapport à l'écoulement dans l'extrudeuse, montre que la phase dispersée est formée par des longs filaments en direction de l'écoulement.

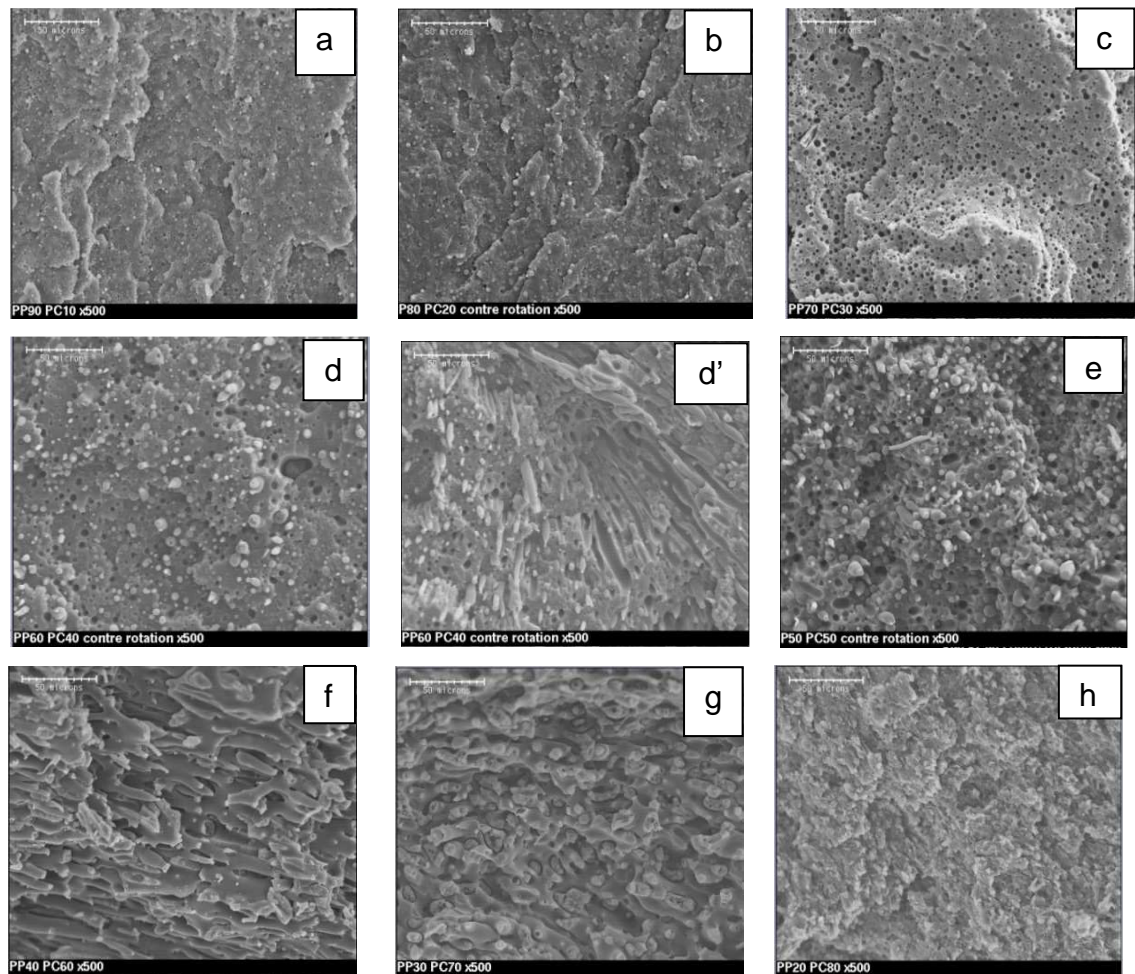


Figure 3.1. Micrographes MEB du mélange PP/PC avec différentes concentrations: a(90/10), b (80/10), c (70/30), d (60/40) vue longitudinale et transversale, e (50/50), f (40/60), g (30/70), h (20/80)

La différence de taille des phases dispersées dans deux compositions antagonistes PP70PC30 et PP30PC70 peut être expliquée par la différence relative de viscosité de chaque constituant dans le mélange. D'où le polypropylène forme de fines particules dans la matrice visqueuse polycarbonate, cela peut être dû aux restrictions relatives de l'effet de diffusion sur la coalescence des particules et l'augmentation des contraintes de cisaillement résultant de la phase la plus visqueuse (matrice) [102]. Les raisons fondamentales responsables de l'instabilité de la morphologie est la compétition entre deux phénomènes : la coalescence et la rupture [39,102-104]. D'après les micrographes, les interfaces entre les particules PP dans la matrice PC est très clair ce qui représente une mauvaise adhésion entre les deux phases et une faible miscibilité [102]. Ces résultats sont

analysés en utilisant le diamètre moyen en nombre et en poids (d_n , d_w) et le coefficient de polydispersité (I_p) [104] :

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \dots \dots \dots (2 - 1)$$

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \dots \dots \dots (2 - 2)$$

$$I_p = \frac{d_w}{d_n} \dots \dots \dots (2 - 3)$$

Le Tableau 3.3 montre que le passage de 10%PC à 20%PC a presque triplé la taille de la phase dispersée, puis cette valeur devient pratiquement constante à 30%PC ; cela peut être dû essentiellement à la concentration de la phase dispersée et qui augmente la coalescence. On remarque aussi que le coefficient de polydispersité est relativement constant ; il se situe entre 1 et 1,7 dans l'ensemble des mélanges. Cette faible polydispersité du diamètre moyen de la phase dispersée est un indicateur de l'homogénéité de la taille de la phase dispersée dans le mélange.

Table 3.3. Diamètre moyen en nombre et en poids de différentes concentrations du mélange PP/PC ainsi que indice de polydispersité.

Mélange	$d_n(\mu\text{m})$	$d_w(\mu\text{m})$	$I_p (-)$
PP90PC10	1,09	1,9	1,74
PP80PC20	2,44	2,69	1,10
PP60PP40	3,09	3,59	1,16
PP40PC60	3,76	4,56	1,21
PP70PC30	2,72	3,29	1,21
PP30PC70	3,49	4,24	1,21

3.3.3. Propriétés viscoélastiques des mélanges de polymères

Le comportement viscoélastique des polymères dans la zone terminale (temps longs ou hautes températures) revêt une importance particulière car c'est dans cette zone que seront transformés les matériaux de cette étude (transformation à l'état fondu). En plus, les déformations macroscopiques mises en jeu lors de la

mise en forme relèvent de la viscoélasticité non linéaire. La viscoélasticité linéaire est une source d'information importante quant à la structure des macromolécules, qui conditionne le comportement rhéologique. La première étape dans cette caractérisation rhéologique s'intéresse plus particulièrement aux matériaux purs par des expériences de spectrométrie dynamique, dans le domaine linéaire. Des mesures rhéologiques en mode dynamique oscillatoire à déformation contrôlée ont été ainsi effectuées à l'aide d'un rhéomètre RDA II en géométrie plan-plan dans la zone de fréquences comprises entre 0.01 et 100rad/s. la deuxième étape sera consacré entièrement aux mélanges de ces deux matériaux.

3.3.3.1. Domaine linéaire des matériaux purs

L'étendue du domaine linéaire s'obtient par la sollicitation d'un échantillon sous des déformations croissantes pour une fréquence et une température données. La figure 3.2 montre l'étude du domaine linéaire par le suivi des modules dynamiques et $\tan(\delta)$ en fonction de la déformation. Soit cette étude en déformation peut s'effectuer rapidement et cela juste après avoir placé l'échantillon dans la géométrie du rhéomètre, ou il est nécessaire d'attendre que l'échantillon ait atteint un état d'équilibre, c'est à dire pour lequel les composants élastiques n'évoluent plus dans le temps.

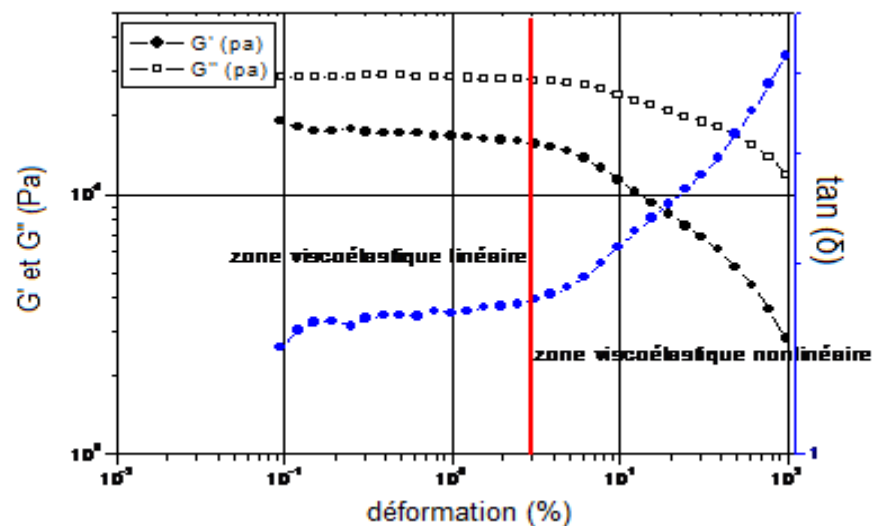


Figure 3.2. Evolution des modules dynamiques (G' , G'') et $\tan(\delta)$ du polypropylène en fonction du taux de déformation (200°C et 100rad/s).

La figure 3.2 montre que la limite acceptable en déformation est de l'ordre de 2%. La zone de viscoélasticité linéaire est limitée par la dépendance des modules dynamiques à la déformation.

Les figures 3.3 (a et b) présentent la variation du module d'élasticité (G') et la viscosité dynamique (η^*) en fonction de la fréquence. Afin d'avoir une idée générale sur le comportement rhéologique des polymères purs pendant la phase d'extrusion, les expériences ont été exécutées à la même température d'extrusion (200°C). La figure 3.3-a montre la dépendance entre le module d'élasticité et la fréquence, ce dernier augmente avec l'augmentation de la fréquence, on remarque aussi que le polycarbonate est très élastique par rapport au polypropylène. Pour un système viscoélastique, l'élasticité des deux phases est un critère très important dans l'opération de mélangeage. En général, il est très difficile de déformer une phase élastique dans une phase non élastique [19, 105].

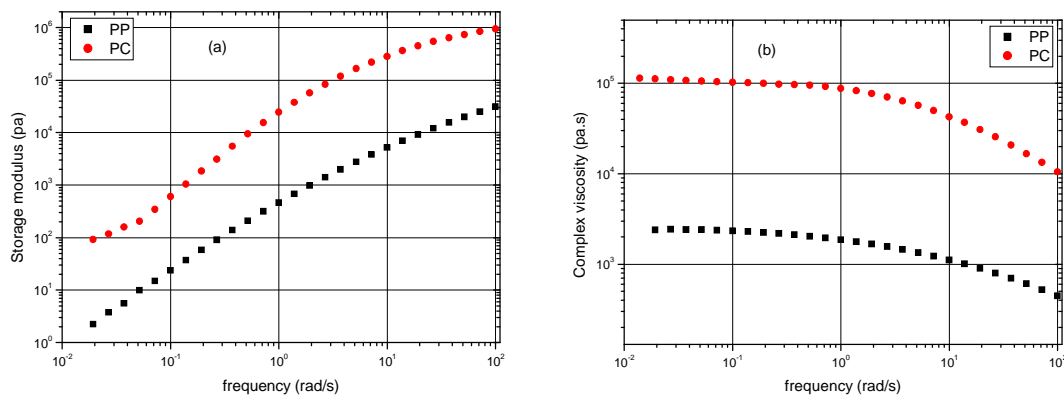


Figure.3.3 : Evolution des paramètres viscoélastiques en fonction de la fréquence à 200°C des matériaux PP et PC

a) module d'élasticité et b) viscosité complexe.

On constate facilement d'après la figure 3.3 que sur l'ensemble de la gamme de fréquences de cisaillement, le PC est plus visqueux que le PP et présente un long plateau Newtonien à partir de 1rad/s, indiquant une faible sensibilité au cisaillement. Le PC et le PP montrent un comportement pseudoplastique prononcé dans la gamme de hautes fréquences. Le rapport de viscosité entre le PP et le PC est très grand et avoisine (43 dans la région newtonienne). Le PC est très visqueux à cause de sa structure de chaîne moléculaire rigide. Le mouvement des chaînes moléculaire est restreint sauf pour les hautes températures, par

contre le polycarbonate se dégrade rapidement à haute température. De ce fait, il est très important d'améliorer sa processabilité [106]. Sur la figure 3.3-a, le PC montre une légère déviation à basse fréquence (zone terminale), on pense que cela peut être dû à un début de dégradation du PC.

3.3.3.2. Caractérisation sur une large plage fréquentielle

Une alternative est l'application du principe de Superposition Temps-Température (TTS) largement validé sur les polymères fondus. Ce principe est basé sur l'équivalence des variations de certaines variables physiques, tel que le module de cisaillement, la température et la fréquence. Cela signifie que le comportement obtenu à une fréquence ω_1 à la température T_1 peut se reproduire à la fréquence ω_2 à la température T_2 tel que :

La possibilité de construire des courbes maitresses est la traduction graphique de la méthode des variables réduites, dont une formulation analytique est donnée par des équations du type [107]:

$$\omega_1 a_{T_1/T_{ref}} = \omega_2 a_{T_2/T_{ref}} \dots \dots \dots (2 - 4)$$

Où T_{ref} correspond à une température de référence, pour laquelle il est possible de construire les courbes maitresses. Les coefficients ($a_{T/T_{ref}}$) sont les facteurs de translation, identiques pour les fonctions $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$.

A l'état fondu, une simple loi de type Arrhenius décrit parfaitement dans notre cas l'évolution de la viscosité avec la température. Elle est de la forme suivant :

$$\eta(T) = \eta(T_0) \exp\left(\frac{E_a(T_0)}{R}\right) * \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] \dots \dots \dots (2 - 5)$$

Où $E_a(T_0)$ est l'énergie d'activation apparente pour l'écoulement dans un domaine de température autour de T_0 . $\eta(T)$ et $\eta(T_0)$ sont respectivement les viscosités du matériau à la température T et à la température de référence T_{ref} .

A partir de cette loi, le facteur de glissement (a_T) qui a permis de tracer les courbes maîtresses, est défini comme :

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \dots \dots \dots (2 - 6)$$

Il est important de noter également que nous avons procédé, pour tracer les courbes maîtresses pour G' et G'' , au calcul des facteurs de glissement horizontaux (a_T) et verticaux notés (b_T) (Figure 3.4).

L'évolution de (a_T) avec la température obéit également à une loi de type Arrhenius qui permet de calculer les énergies d'activation apparentes pour l'écoulement des différents matériaux. La mobilité des chaînes de polymère à l'état fondu dépend de la température. Il est donc important de déterminer l'énergie d'activation correspondante.

Un exemple des courbes maîtresses des deux polymères (PP et PC) obtenus en utilisant la superposition temps/température (TTS) pour une température de référence de 210°C sont données en figure 3.4.

L'intérêt de l'obtention de courbes maîtresses est d'obtenir les caractéristiques viscoélastiques du polymère sur une gamme de temps considérablement élargie par rapport aux possibilités de mesure des rhéomètres.

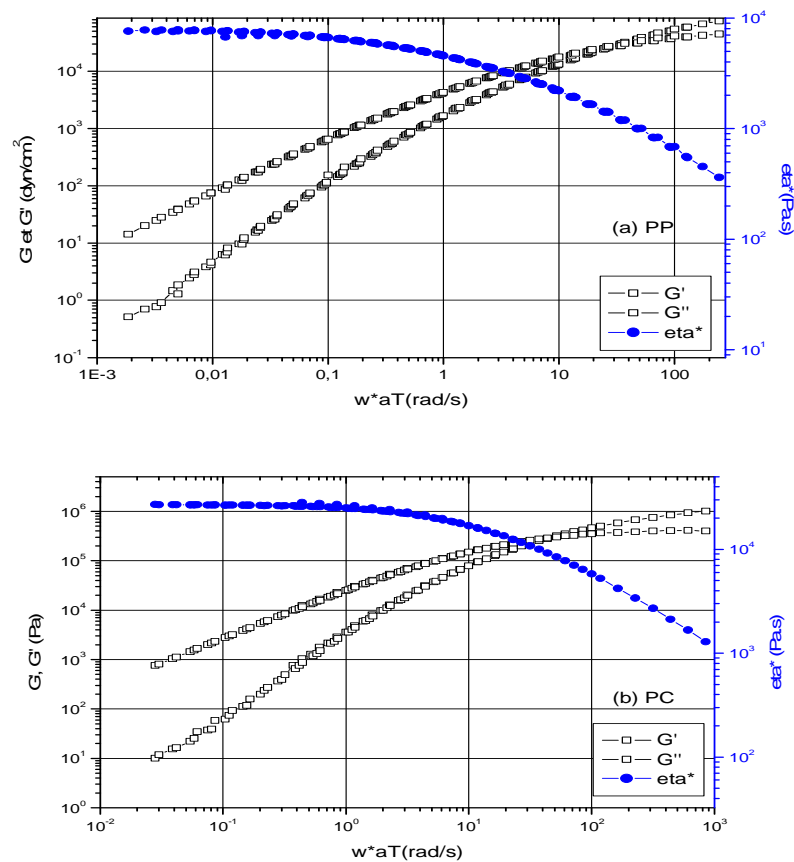


Figure 3.4. Courbes maîtresses de G' , G'' et η^* en fonction de la fréquence à la température de référence de 210°C : (a) PP, (b) PC

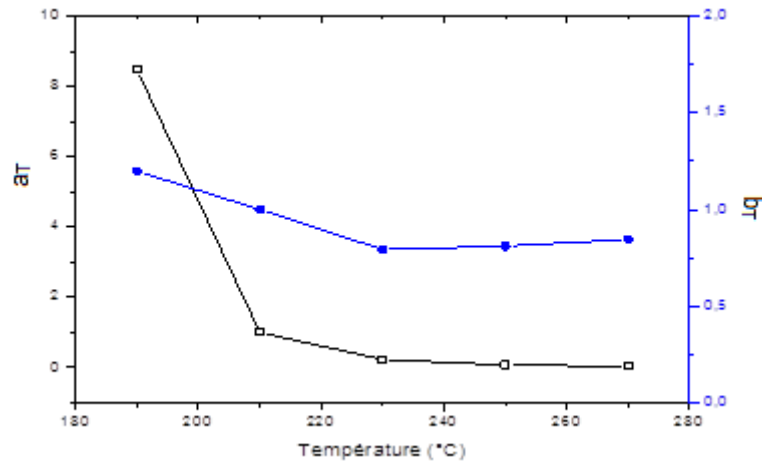


Figure 3.5. Evolution de (a_T) et (b_T) en fonction de la température

L'évolution avec la température du facteur de déplacement suit également une équation de type Arrhenius (figure 3.5). Les valeurs d'énergie d'activation de la mobilité des chaînes à l'état fondu sont respectivement pour le PP et PC : 50.7 et 149.9 kJ/mol.

Il est clair que la courbe maitresse de viscosité du polypropylène présente une pseudoplasticité notable avec le cisaillement au-delà de $0.1s^{-1}$. En dessous de cette valeur, leur comportement est de type Newtonien. Cette valeur qui sépare les deux comportements est décalée pour le polycarbonate et devient égale à $1s^{-1}$.

3.3.3.3. Stabilité des polymères de base

Afin d'étudier la stabilité des polymères de base à la température de mise en œuvre, on a imposé aux deux polymères un cisaillement en fonction du temps à fréquence et déformation constantes.

La figure 3.6 montre la variation de G' et G'' en fonction du temps (200°C et $\omega=10rad/s$), le test a duré 60 min. Cela est très suffisant pour avoir une idée sur la stabilité thermique sous cisaillement des échantillons. On remarque bien que sur toute la durée du test, les modules d'élasticité et de perte sont indépendants du temps pour l'ensemble des échantillons, ce qui nous permet de dire que nos matériaux sont stables sous les conditions de mise en œuvre et dans le temps.

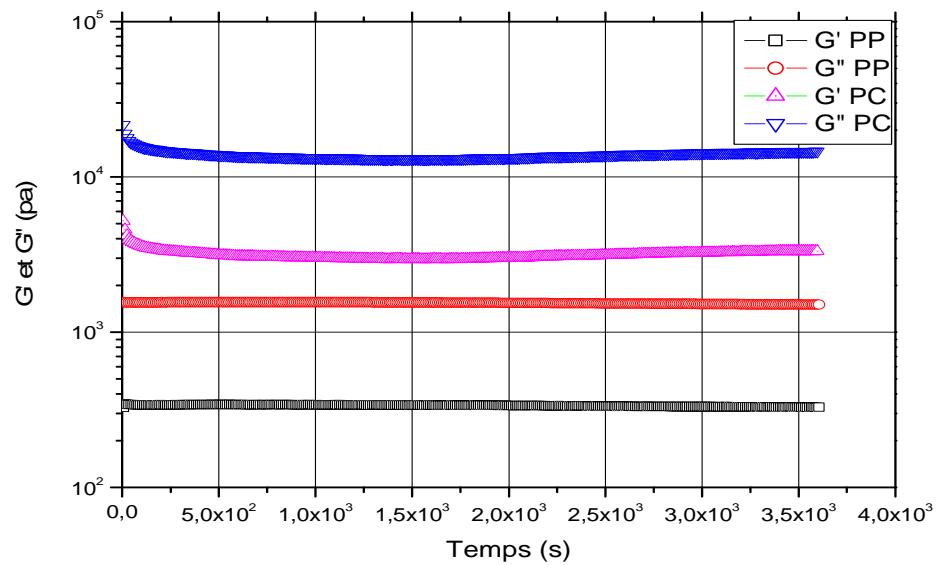


Figure 3.6. Variation des modules dynamiques en fonction du temps des matériaux purs

3.3.4. Comportement rhéologique des mélanges PP/PC

Le comportement rhéologique des mélanges de polymères est généralement très compliqué surtout dans le cas des mélanges immiscibles d'où ce comportement dépend de plusieurs paramètres dont la composition, les propriétés viscoélastiques des constituants, la vitesse de cisaillement et de la température.

Les propriétés rhéologiques ont été déterminées par un rhéomètre de type RDA II à déformation contrôlée. Les modules de conservation et de perte ainsi que la viscosité complexe des mélanges 0, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 90 et 100% en poids PC dans le mélange PP/PC ont été représenté sur les figures 3.7-a, 3.7-b et 3.7-c respectivement.

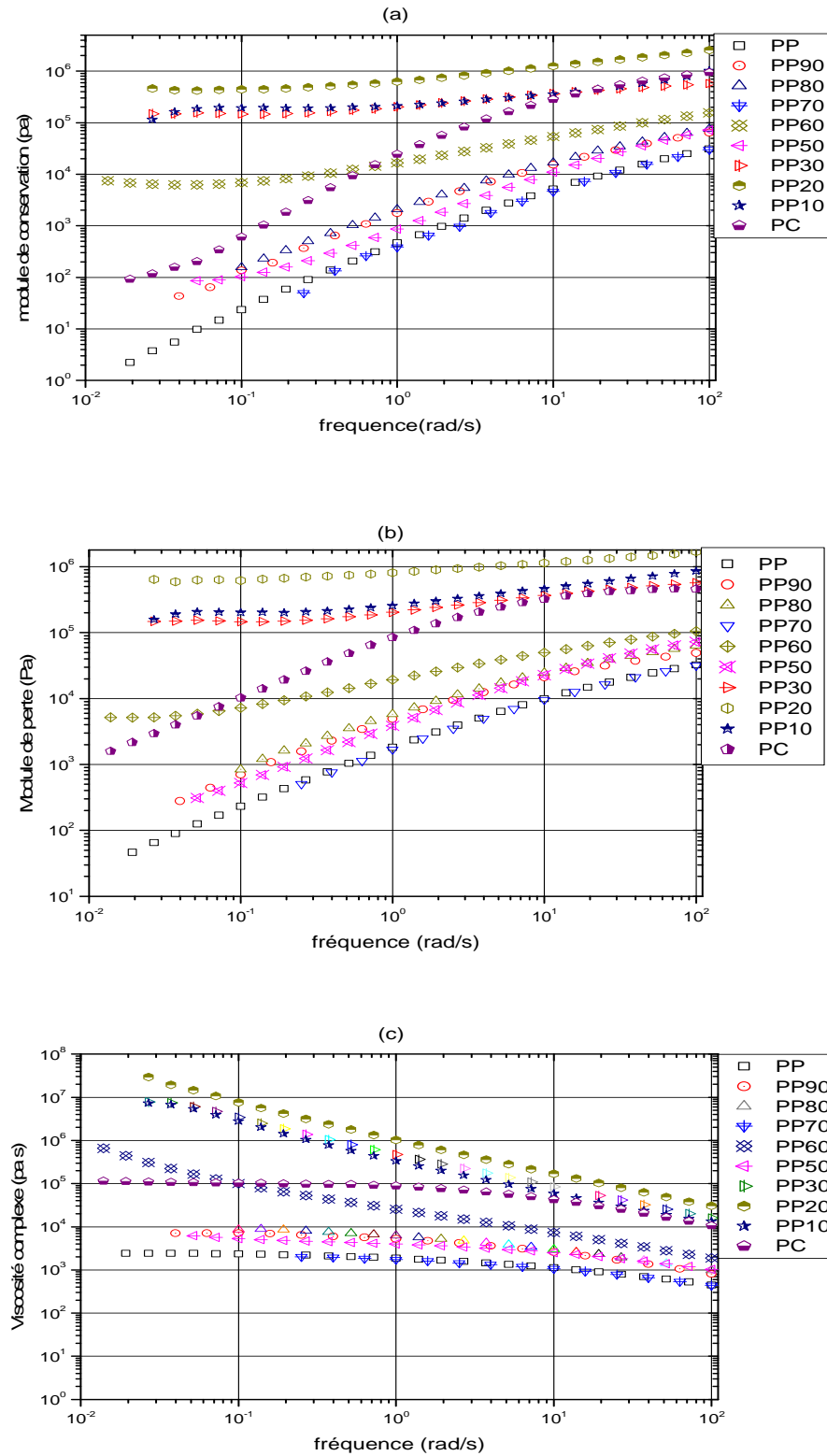


Figure 3.7. Influence de la composition du mélange PP/PC sur les propriétés rhéologiques en fonction de la fréquence à 200°C.

Module de conservation, b) Module de perte, c) Viscosité complexe.

Les figures 3.7 (a, b et c) montrent les modules de conservation ($G'(\omega)$) de perte ($G''(\omega)$) et la viscosité complexe ($\eta^*(\omega)$) des mélanges PP/PC avec différentes compositions ainsi que les constituants de base (PP et PC) en fonction de la fréquence de sollicitation, à la même température (200°C).

On remarque que le module élastique ($G'(\omega)$) sur la figure 3.7-a de l'ensemble des mélanges est plus élevé par rapport au module élastique du PP pur, donc pour une première constatation l'ajout du PC comme phase dispersée améliore l'élasticité du mélange. De plus, les mélanges où le PP joue le rôle de phase dispersée, montrent une élasticité supérieure comparativement aux deux constituants formant le mélange. Les concentrations intermédiaires forment une morphologie de co-continuité des phases. L'amélioration de l'élasticité des mélanges comparés aux constituants du mélange a été évoquée par plusieurs chercheurs et dans différents mélanges [61, 108-111]. Ce comportement peut être attribué au processus de la forme de relaxation de la phase dispersée (gouttelette) lorsqu'elle est finement cisailée. Lorsque la concentration de la phase dispersée augmente cela augmente la taille de goutte (phénomène de coalescence) est rend le processus de relaxation plus long, et qui conduit à une élévation du module élastique.

D'après la figure 3.7-a, on ne remarque pas l'existence d'épaulement sur les courbes de $G'(\omega)$ pour les faibles concentrations de PC dans le mélange (PP90 et PP80). Cela est visible sur la courbe PP70, d'où on observe un faible épaulement sur la courbe au point ($\omega=1\text{rad/s}$). Ce comportement est en bonne adéquation avec les prédictions de Graebling et al. [112]. Ces auteurs ont étudié l'influence du taux de la phase dispersée sur le second plateau. Ils ont observé que l'élévation du taux de la concentration de la phase dispersée augmente l'élasticité au plateau (G'_p) ainsi que la largeur du second plateau.

La figure 3.7-c montre la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence. Les paramètres rhéologiques des échantillons où le PC est la matrice montrent un comportement d'un solide élastique sans plateau newtonien et sont supérieurs aux deux constituants formant le mélange. Cette constatation indique l'existence d'une forte interaction entre la matrice polycarbonate et la phase dispersée polypropylène, cela peut être attribué à l'enchevêtrement des macromolécules ou à l'existence d'une bonde d'hydrogène. Ce dernier phénomène a été révélé par plusieurs autres auteurs dans différents mélanges

binaires. Banik et al. [113] ont supposé l'existence des liaisons hydrogène dans le mélange polyéthylène haute densité/polystyrène en phase fondue. Ce même comportement a été discuté par Li and Favis [114] dans le mélange polycaprolactone/thermoplastique starch. La présence d'un réseau physique à l'état fondu conduit à une élévation des propriétés rhéologiques et qui a donc un effet stabilisateur sur la structure élongationnelle. Ceci dit, cet état d'élasticité élevée dans le polycarbonate résiste aussi à la déformation, lorsque elle est déformé, garde cette forme et ne revient plus à la forme initiale (Figure 3.1-d et d'). Toute fois, il est possible aussi que la structure filamentaire générée soit attribuée principalement à la forme des vis de l'extrudeuse et au type d'extrusion. Huitric et al. [115] ont étudié l'influence de la composition du mélange PE/PA12 sur les propriétés rhéologiques, ils ont conclu que la viscosité newtonienne du mélange est plus élevée de leurs constituants dans tous les états de figures, cette déviation augmente de part et d'autre jusqu'à atteindre une valeur moyenne dans la zone de co-continuité des deux phases.

Le mélange PP70PC30 montre une faible viscosité par rapport à la matrice PP. Ce type de comportement a été révélé par plusieurs chercheurs. Utracki [1] a passé en revue des mélanges qui présentent des anomalies (faible viscosité), où il a observé une déviation négative de la viscosité dans une large gamme de mélange de polymères immiscibles. Lin [68] a dérivé une équation pour calculer la viscosité du mélange par rapport à la viscosité des constituants, dans le cas de glissement interfaciale. Zhoo et Macosko [116] et Son et al. [74] ont étudié le phénomène de glissement interfaciale polymère-polymère dans les systèmes en co-extrusion, leurs études montrent que plusieurs chercheurs ont rencontré cette anomalie de décroissement de viscosité dans les mélanges polymères immiscibles, ils ont conclu que cela est dû au glissement interfacial entre les constituants du mélange. Les difficultés rencontrés pendant l'étude du mélange PP/PC sont peut être comparé à celles de Lipatov et al. [117] dans le système PS/PC. Ces auteurs ont montré la complexité du comportement rhéologique PS/PC en fonction de la concentration du mélange.

3.3.5. Etude de la cocontinuité dans le mélange PP/PC

L'évolution du module de conservation et de la viscosité complexe en fonction de la composition du mélange PP/PC est illustrée sur la figure 3.8. Les résultats sont obtenus à 200°C et 0.1rad/s (basse fréquence). Sur l'ensemble des concentrations, les propriétés rhéologiques des mélanges sont plus grandes par rapport à celle de la matrice PP, excepté pour le mélange PP70PC30 qui présente une anomalie de faible viscosité. Cela peut être dû probablement à un changement de morphologie de la phase dispersée (transition gouttelette-filament) suivie d'un phénomène de glissement de chaînes polymère PP sur les filaments PC (Figure 3.1-c). Dans les mélanges riches en polypropylène, le module élastique et la viscosité complexe sont situés entre ceux des deux constituants formant le mélange. Dans l'autre cas, les propriétés rhéologiques sont supérieures par rapport à ceux des deux matériaux de base. Dans la zone intermédiaire (40 à 60% en poids PC), nous pensons que la cocontinuité entre les deux s'est installée ou un changement de morphologie de l'une des phases.

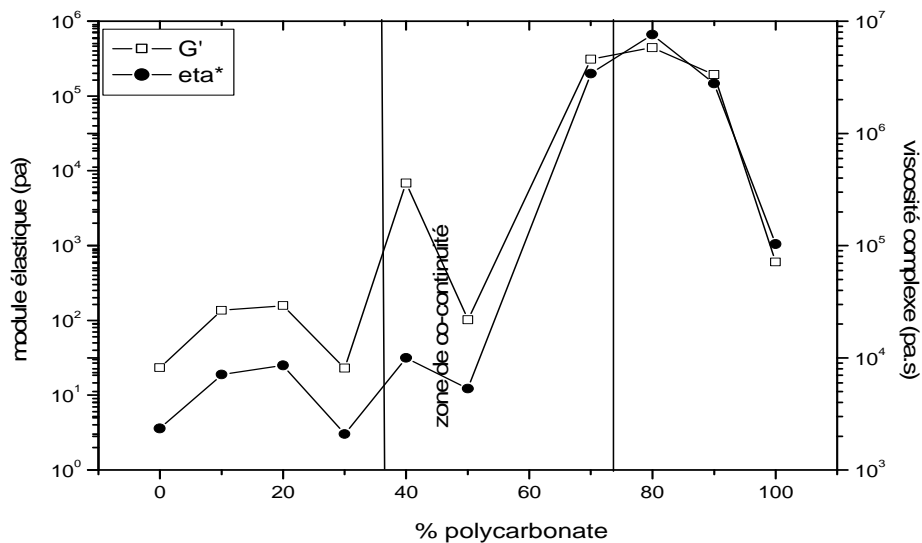


Figure 3.8. Module d'élasticité et viscosité complexe en fonction de la composition des mélanges PP/PC à 0.1rad/s et 200°C

3.3.6. Effet de la température sur les propriétés rhéologiques

L'étude de l'effet de la température sur les propriétés rhéologique s'est effectuée sur un mélange PP50PC50 ainsi que les deux constituants purs (PP et

PC). La figure 3.9 montre la variation du module élastique et la composante élastique de la viscosité en fonction de la température, sous refroidissement entre 250°C et 140°C à une fréquence de 1rad/s et une déformation de 10%. Comme il a été montré sur la figure 3.9-a, le module de conservation du polycarbonate et du mélange varie considérablement en fonction de la température par rapport au polypropylène. L'allure de la courbe PC est divisée en deux parties, entre 250 et 230°C, la courbe à une faible pente, en dépassant cette température la pente change significativement. L'ajout du PC au PP augmente les caractéristiques rhéologiques du mélange à haute température. L'élasticité du mélange change de pente au environ de 180°C et cela peut être due à la température de transition vitreuse du polycarbonate (165°C).

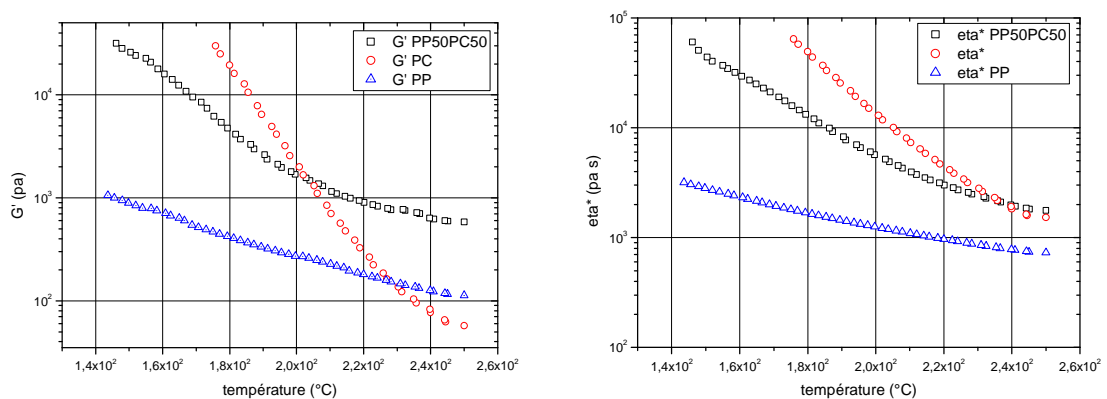


Figure.3.9 : Effet de la température sur les propriétés rhéologiques en isochronale ($\omega = 1 \text{ rad/s}$) des polymères PP et PC et le mélange PP50PC50 à une déformation appliquée de 10%: (a) $G'(T)$ and $\eta^*(T)$

Ces comportements rhéologiques ont été étudiés par différents auteurs. Vlassopoulos et al. [118] et Bousmina et al. [119] ont utilisé cette représentation pour localiser en termes de température la ségrégation/homogénéisation des phases dans les mélanges de polymères. On peut noter que la pente des courbes d'élasticité et de viscosité montrant que le polypropylène ne présente pas un changement de pente.

Le mélange PP50PC50 (Figure 3.9) montre une très haute élasticité dans la zone de haute température, par rapport aux constituants du mélange. Sur la même figure, on remarque aussi une intersection aux environs de 200°C entre les courbes du polycarbonate et du mélange. Les viscosités du polycarbonate et du

mélange sont très fortes par rapport à celle du polypropylène, cette différence augmente avec la diminution de température. De ce fait on peut dire que le PP est moins thermosensible par rapport aux deux autres échantillons. Ce phénomène est très intéressant pendant la phase de refroidissement du mélange dans la mini extrudeuse, ce qui donne une opportunité de sauvegarder la morphologie générée pendant l'extrusion.

3.3.7. Influence du taux de cisaillement sur les propriétés rhéologiques du mélange

L'effet de la vitesse de cisaillement dans l'extrudeuse sur les propriétés rhéologiques a été étudié, le choix du mélange est fixé sur le mélange PP70PC30 à 170°C. Comme il a été souligné au début du chapitre, ce mélange présente une anomalie de baisse de viscosité par rapport aux deux constituants formant le mélange.

La morphologie développée pendant l'extrusion a une influence majeure sur les propriétés rhéologiques du mélange. Pour cette raison, ce mélange a été extrudé par différentes vitesses de cisaillement : 50, 100, 150 et 200 tr/min à 200°C. La présentation Cole-Cole (Figure 3.10) fournit une voie intéressante pour représenter les résultats des modules dynamiques ($(\eta' = G''/w)$ et $(\eta'' = G'/w)$) [120, 121]. Dans cette représentation, le domaine fréquentiel est visiblement séparé. A haute fréquence, le comportement élastique est dominé par l'élasticité des phases, par contre, à basse fréquence l'effet de la tension interfaciale est le plus dominant. Les graphes Cole-Cole des viscosités complexes [120, 121] permettent la détermination de deux importants paramètres qui sont : la viscosité à cisaillement nulle (viscosité newtonienne) η_0 , l'intersection de l'arc avec l'axe réel et le temps moyen de relaxation ($\tau_c = 1/\omega_c$), d'où ω_c est la fréquence au maximum de l'arc ($(\eta''(\omega))$). Par contre, une déviation des courbes a été enregistrée à basses fréquences, cette déviation est très prononcée sur la courbe cisailée à 150 tr/min. Ce résultat est peut être du à l'effet de l'immiscibilité dans le mélange et une diminution de la taille de la phase dispersée, et peut aussi s'expliquer par une deuxième relaxation dû à l'interface et la phase dispersée.

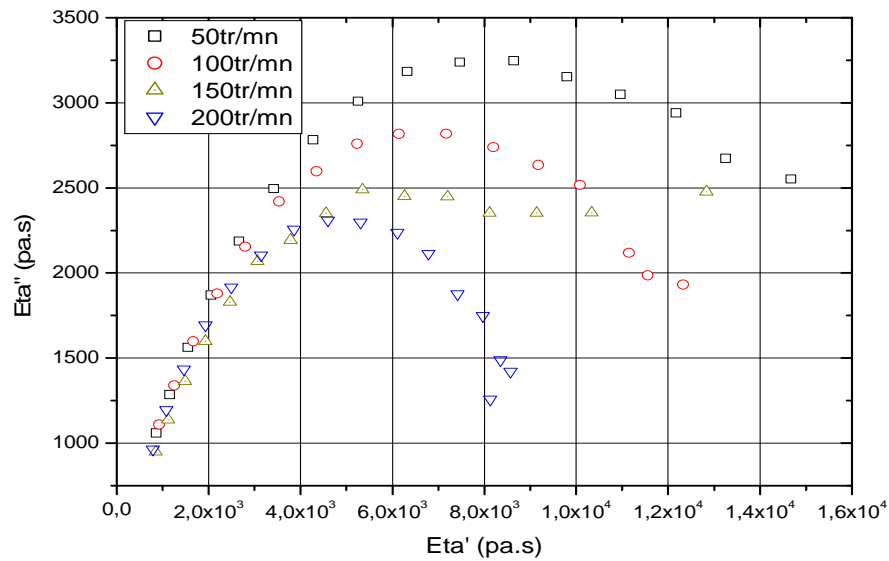


Figure 3.10. Diagramme Cole-Cole de la viscosité complexe des échantillons cisailés PP70PC30

La figure 3.10 montre aussi un décalage du maximum des courbes vers le bas et vers la gauche, en diminuant le temps de relaxation et la viscosité newtonienne respectivement, en augmentant la vitesse de cisaillement. L'élasticité et la viscosité des constituants jouent un rôle plus dominant comparativement à la vitesse de cisaillement dans l'établissement de la morphologie finale du mélange Mighri et al. [122].

3.4. Analyse de la continuité par gravimétrie

La méthode gravimétrique a été utilisée pour le calcul de continuité des phases polymères. Trois mélanges ont été sélectionnés directement sur la barrette extrudée. Les échantillons préalablement cryofracturés dans l'azote liquide, avec différentes concentrations ont été immergés dans un solvant adéquat (THF), à la température ambiante pour différentes périodes. La perte du poids a été calculée pour représenter le taux de continuité (équation 2-9).

La figure 3.11 montre l'évolution de la continuité en fonction du temps d'agitation des mélanges dans le solvant. D'après ces courbes, on peut noter que la co-continuité est proportionnelle au taux du PC dans le mélange. Après 150h dans le solvant, le taux de continuité du mélange PP40PC60 ne dépasse pas les 40%. Ce faible taux peut être dû principalement au rapport de viscosité très élevé

entre les deux phases formant le mélange ($\frac{\eta_{PC}}{\eta_{PP}} = 43$) à 200°C. D'après ces observations, on peut déduire que le polymère à faible viscosité (PP) a enveloppé le polymère visqueux et empêché le solvant de réagir avec le PC et de fait réduit la tension interfaciale entre les constituants.

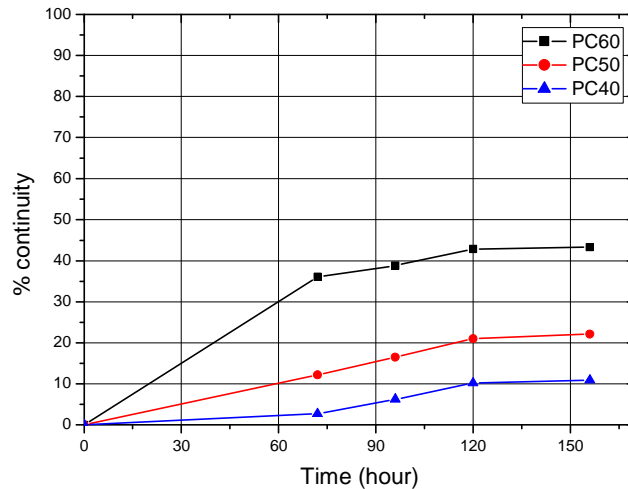


Figure 3.11. Evolution de l'extraction du polycarbonate en fonction du temps dans différents mélanges: PP40PC60, PP50PC50, PP60PC40

Dans ce même ordre d'idée, on a essayé de répondre à la question suivante: pourquoi le taux d'extraction du PC est si faible dans l'ensemble des échantillons ?

A ce propos, on a extrudé le mélange PP40PC60 sous une température de 250°C, cela pour avoir une bonne dispersion dans le mélange et réduire le rapport de viscosité entre le PC et le PP de (43 à 200°C) à (3 à 250°C). À ce rapport de viscosité, Grace [39] suppose que la rupture de la phase dispersée dans la matrice est possible.

La figure 3.12 montre les micrographes MEB du mélange PP40PC60 des échantillons extrudés à 200 et 250°C respectivement. Après extraction de la phase dispersée, on peut noter que dans les deux micrographes la phase PP représente une phase continue. Par contre, dans le premier micrographe, l'extraction du PC n'a pas dépassé les 40% en poids après 150h (Figure 3.12). Contrairement au deuxième micrographe extrudé à 250°C, l'extraction du PC a atteint les 90% après seulement 2h. À 200°C le PC est représenté par des filaments couverts par un film mince du PP, et qui joue un rôle de protecteur du

PC par rapport au solvant. Par contre, à 250°C et après extraction, le polycarbonate est représenté par des trous profonds (forme lamellaire).

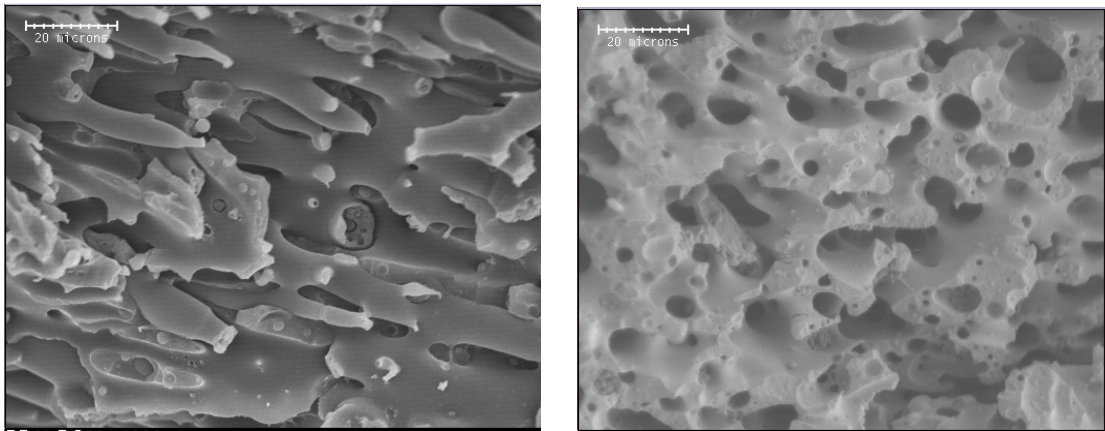


Figure 3.12. Micrographes MEB des mélanges PP40PC60 après extraction de la phase PC extrudés à 200°C and 250°C respectivement

3.5. Analyse calorimétrique différentielle

3.5.1. Matériaux polymères purs

Les courbes DSC (Figures 3.13 a et b) apportent des informations précieuses sur les polymères de base. Comme le PP est un semi-cristallin, il est donc caractérisé par une température de fusion et de cristallisation et une enthalpie de cristallisation. La cristallinité augmente au fur et à mesure avec les propriétés mécaniques de l'échantillon. Le PC est un polymère amorphe donc il est caractérisé par sa température de transition vitreuse. Les résultats de l'analyse des deux courbes de la DSC sont rapportés sur le Tableau 3.4.

Tableau 3.4. Valeurs récapitulatives des propriétés thermiques des polymères de base à une vitesse de chauffe de 10°C/min

Polymère	T_f (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)
PP Moplen RP241H	145°C	110		55.5	26.6
(PC) Lexan A-130			165°C		

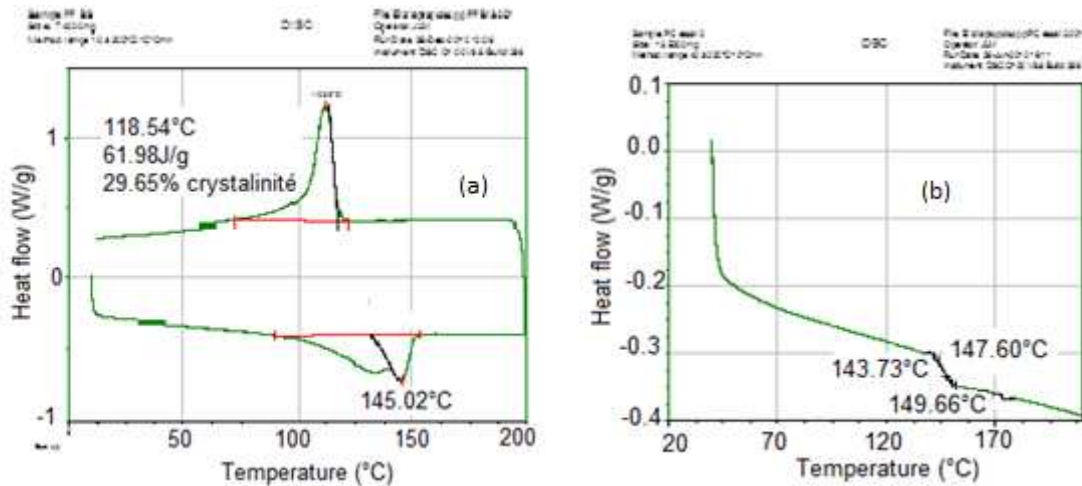


Figure 3.13. Thermogrammes DSC des échantillons PP et PC

3.5.2. Influence de la vitesse de chauffe sur la cristallinité du PP

La cristallinité des polymères est en relation directe avec la température de refroidissement dans les extrudeuses (histoire thermique). Ce paragraphe est dédié à l'étude de la cinétique de cristallisation du polypropylène (PP Moplen RP241H) (semi-cristallin) en fonction de différentes vitesses de refroidissement. L'échantillon PP a subi le même programme cité dans le paragraphe précédent; mais avec différentes vitesses de chauffe et de refroidissement (Figure 3.14).

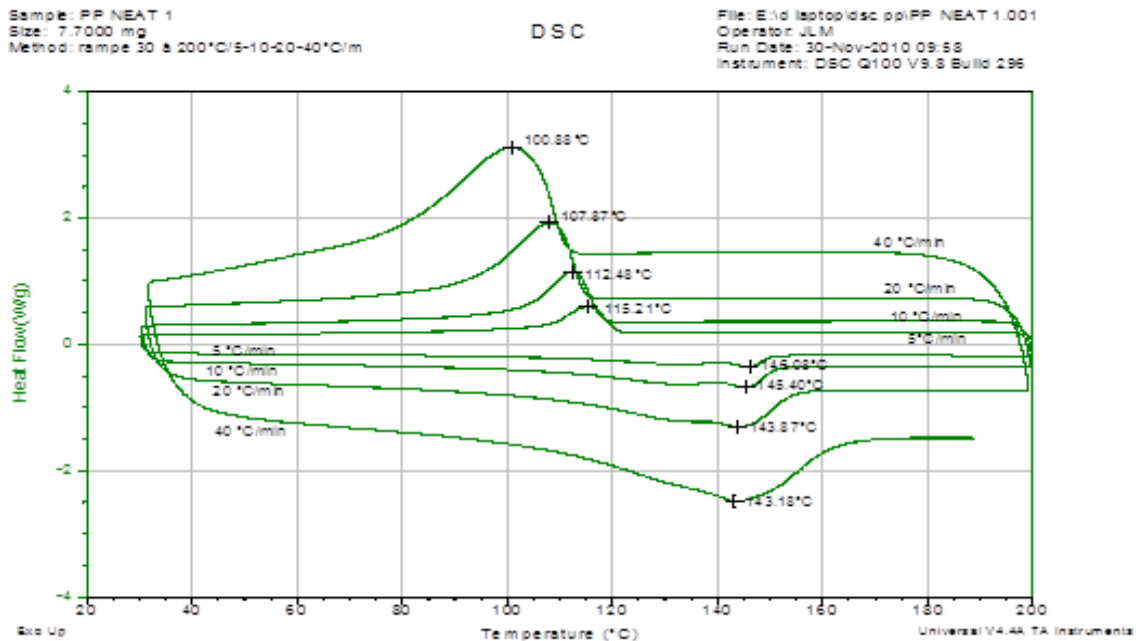


Figure 3.14. Thermogrammes DSC du PP à différentes vitesses de chauffe et de refroidissement.

Pour l'échantillon PP étudié, on retrouve le comportement classique des polymères semi cristallins à différentes vitesses de refroidissement. En effet, la figure 3.14 et le tableau 3.5, nous ont permis de constater que l'augmentation de la rampe de chauffe décale vers les basses températures les pics de fusion et de cristallisation. Les pics deviennent de plus en plus larges, ceci implique que la fusion des sphérolites n'est pas totale et on risque d'avoir une microstructure hétérogène avec des particules non fondues dans le matériau. L'analyse des résultats montre aussi une légère augmentation du taux de cristallinité du polypropylène, ce qui peut améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau (amélioration de la rigidité et de la limite élastique).

Pendant la phase finale de mise en œuvre de l'échantillon, la vitesse de refroidissement joue un rôle capital, si elle est rapide la cristallisation du matériau est incomplète et le taux de cristallinité pourra varier d'un point à l'autre de l'échantillon en fonction de l'histoire thermique locale. La cristallisation incomplète et l'hétérogénéité spatiale de la distribution du taux de cristallinité, pourront avoir des conséquences défavorables sur le comportement à court et à long terme de la pièce [100].

Tableau 3.5. Valeurs des températures de cristallisation et de fusion à différentes vitesses de chauffe et de refroidissement (PP).

Vitesse de chauffe (°C/min)	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)
5°C	115,2	146,0	24,7
10°C	112,5	145,4	25,8
20°C	108,9	143,9	26,9
40°C	100,9	143,2	27,9

3.5.3. Effet du traitement thermomécanique sur la cristallinité du PP

Pour mieux connaître l'effet des différents étapes de mise en œuvre sur la cristallinité du PP, on a procédé à l'étude de deux échantillons du PP par DSC, le premier est à l'état pur (granulé), le deuxième est un échantillon qui a subit

l'ensemble des opérations (extrusion et moulage compression). D'après les thermogrammes (Figure 3.15), on remarque que les opérations thermomécaniques qu'a subit l'échantillon ont une influence majeure sur les propriétés thermiques du PP.

Les pics multiples de fusion sur le thermogramme du PP pur indiquent la présence d'une large distribution de taille de lamelles dans le polymère semi-cristallin, due à la cristallisation secondaire lors des recuits. Deux mécanismes principaux ont été retenus pour expliquer ces pics de fusion multiples, la double morphologie et la fusion-recristallisation-refusion.

Les thermogrammes de DSC des polymères semi-cristallins sont également sensibles aux conditions de déformation, comme la température et le taux de déformation [123], ainsi que le taux de cristallinité initial. Deux cas différents peuvent être présentés :

- Une réduction de cristallinité au début de la déformation est observée dans plusieurs cas de polymères semi-cristallins. Ce phénomène peut être expliqué par la destruction de la structure initiale des sphérolites, au moins en partie.
- Pour des déformations au voisinage de T_g , on assiste à l'apparition de pics exothermiques de cristallisation à froid sur le thermogramme de DSC.

L'accroissement de la cristallinité avec le taux de déformation est attribué à la cristallisation induite par la contrainte dans les régions amorphes orientées. Il se crée des cristaux de plus grande perfection dans le polymère hautement déformé.

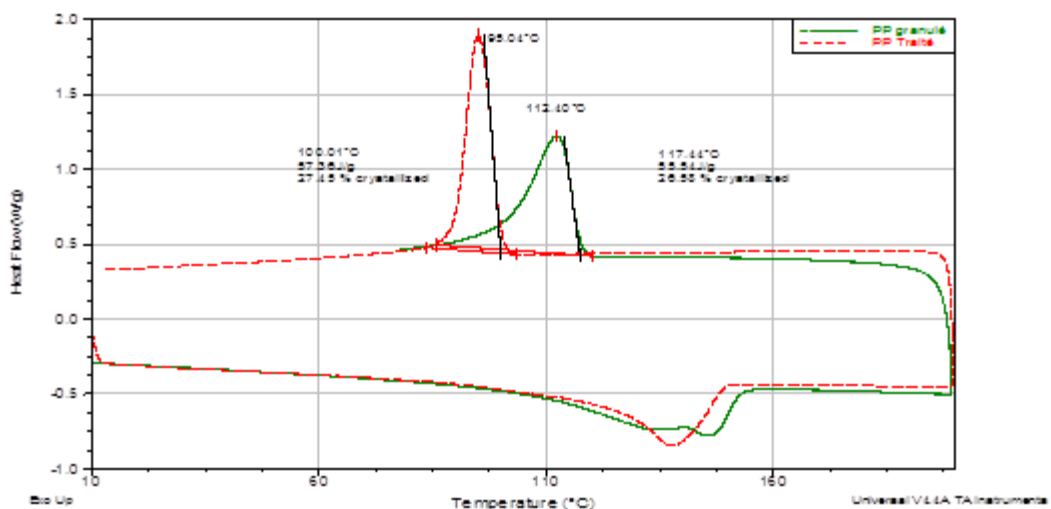


Figure 3.15. Thermogramme DSC du polypropylène traité et pur.

Les résultats de la DSC (Figure 3.15) montrent que l'échantillon traité présente une courbe de fusion homogène par rapport à la courbe du PP non traité (granulé), en plus on enregistre une réduction dans la largeur de pic de cristallisation et de fusion (Tableau 3.6). Ces résultats peuvent être expliqués par la réduction de la polymolécularité au sein du PP traité thermo-mécaniquement. Le traitement thermomécanique a décalé aussi les températures (T_c et T_g) du polypropylène vers le bas sur les thermogrammes, de plus le taux de cristallinité du PP a augmenté légèrement. Cela peut être dû à l'évolution de la cristallisation dans la partie amorphe.

Tableau 3.6. Influence de l'action thermomécanique sur les caractéristiques thermique du PP.

Matériaux	$T_{\text{début}}$ (°C)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{fin} (°C)	ΔH_c (J/g)	χ (%)
PP pur	120.3	117.4	112.4	86.0	55.5	26.6
PP traité	103.3	100.0	95.0	83.8	57.4	27.5

3.5.4. Thermogrammes des mélanges PP/PC

Les thermogrammes des mélanges PP/PC déterminés par analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont représentés sur les figure 3.16 a et b. L'analyse des thermogrammes montre l'existence d'un seul pic de cristallisation sur l'ensemble des concentrations en PP dans le mélange. La température de cristallisation du matériau pur est supérieure à ceux des mélanges, la température de cristallisation reste constante pour l'ensemble des concentrations, sauf lorsque cette dernière est inférieure à 20% en poids du PP dans le mélange, d'où une baisse de la température de cristallisation. Li et al. [124] et Chun et al. [125] ont montré dans leurs études respectivement sur les mélanges PP/PC l'existence de deux pics de cristallisation. Cela peut être dû au moyen d'accomplissement du mélange et les conditions de mélangeage (extrudeuse monovis). La baisse de température de cristallisation est peut être due au traitement thermique dont les mélanges l'ont subit pendant la phase d'extrusion. La chaleur de cristallinité et de fusion sont proportionnelles au taux du polypropylène dans le mélange.

Le polypropylène pur montre deux pics de fusion, cela peut être dû à une large distribution du poids moléculaire. Par contre, cette distribution de poids moléculaire s'homogénéise lorsque le PP se mélange avec le PC. Le taux de cristallinité du PP dans le mélange suit une augmentation linéaire avec le taux du PP dans la composition (Figure 3.16-b). Chun et al. [125] montre que lorsque le PC devient la matrice, elle peut retenir la cristallisation du PP dans les mélanges. La température de transition vitreuse (T_g) du PC est située près de la température de fusion, c'est pour cette raison qu'elle est difficilement détectable.

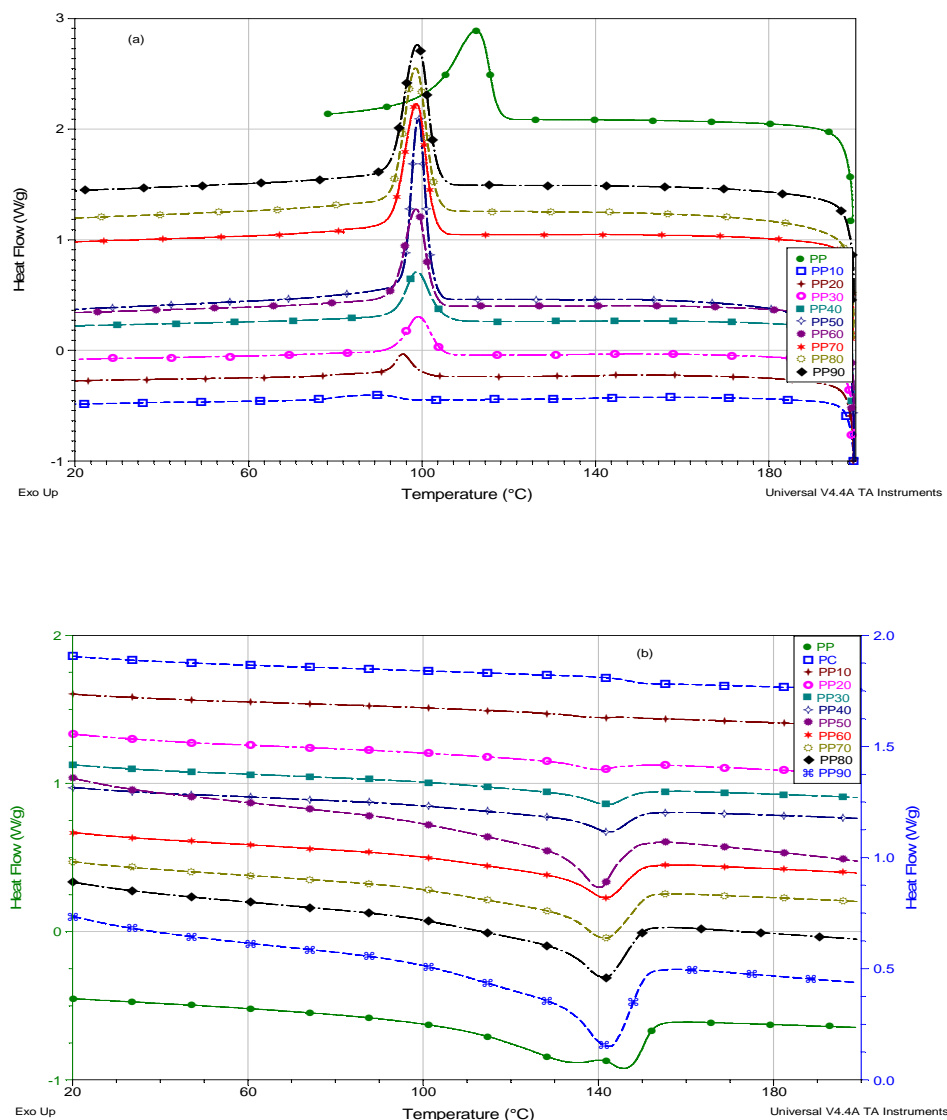


Figure 3.16. Thermogrammes DSC, (a) pics de cristallisation, (b) pics de fusion pour le PP et le PC et les mélanges PP/PC.

Ping Ning et al. [106] ont observé la réduction de la température de cristallisation et de fusion du mélange PC/MAH-g-PP en fonction de l'augmentation du pourcentage de MAH-g-PP dans le mélange. Par contre, la température de fusion augmente avec l'augmentation du taux de MAH-g-PP au sein du mélange de plus la cristallinité est inversement proportionnelle avec le taux du MAH-g-PP. Cela a été expliqué par les observations de la microscopie, ils ont trouvé que la taille des cristallites MAH-g-PP augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les courbes de la figure 3.16 sont décalées pour une bonne visualisation. L'analyse des courbes de fusion et de cristallisation, nous ont permis de présenter les résultats sous forme de graphes (Figure 3.17).

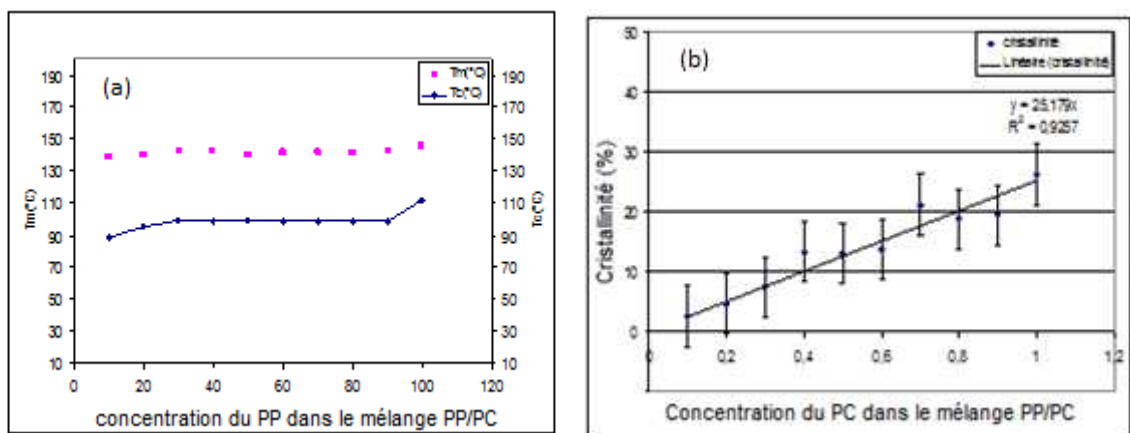


Figure 3.17. Variation des températures de fusion et de cristallisation et la cristallinité en fonction du taux de polypropylène dans le mélange

D'après, les courbes figure 3.17-a, on remarque que les températures de fusion et de cristallisation sont pratiquement indépendantes du pourcentage du PP dans le mélange PP/PC. Ces résultats confirment les constatations de Chun et al. [125] sur le même type de mélange. La figure 3.17-b montre que le taux cristallinité augmente linéairement avec la concentration du PP, et cela peut être contradictoire avec les résultats de ce dernier [125]. Il faut souligner que certains auteurs ont remarqué cette évolution de cristallinité dans les mélanges de polymère immiscible. Ainsi, Santana et al. [126] ont remarqué que lorsque le PP forme la matrice dans le mélange PP/PS, sa cristallinité n'est pas influencée par l'ajout du polystyrène, par contre lorsque le PP devient la phase dispersée sa cristallinité est influencée par la présence du PS dans le mélange.

3.6. Analyse thermogravimétrique

3.6.1. Comportement thermique de dégradation du mélange PP/PC

Des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques peuvent se caractériser par des variations de masse des échantillons, lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement divers, tel qu'un changement de température.

La figure 3.18 montre les courbes thermogravimétriques et ses dérivées du polypropylène et du polycarbonate purs. Le PP présente une température initiale de dégradation de l'ordre de 385°C et un taux maximal de décomposition à T_{max} de l'ordre de 418°C. Le PC montre une stabilité plus élevée par rapport au polypropylène, sa dégradation s'initie à la température T_0 de l'ordre de 463°C avec une dégradation maximale à la température 495°C. La fin de dégradation principale se produit à 463°C et 650°C pour PP et PC respectivement.

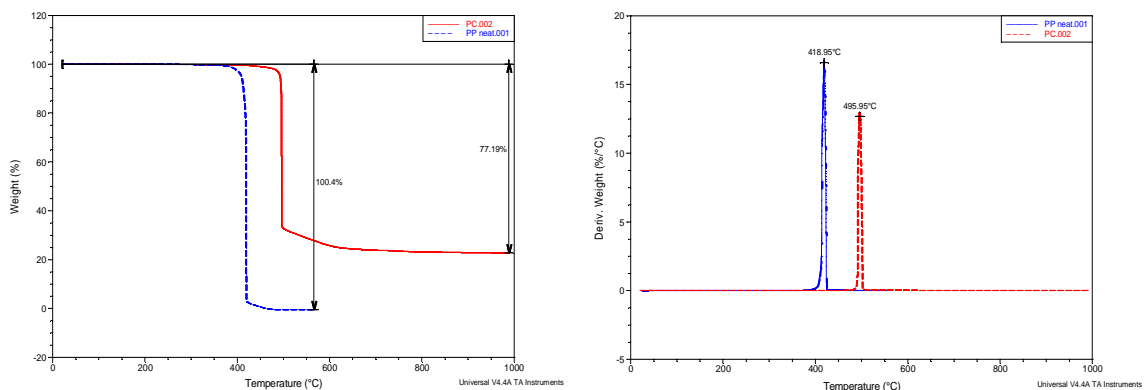


Figure 3.18. Courbes thermogravimétrique et sa dérivée du polypropylène et du polycarbonate

La courbe de dégradation du PC présente un résidu de 23% en poids de l'échantillon (Figure 3.19). Ce résidu du PC a été remarqué par plusieurs chercheurs [127]. Ce résidu est pratiquement proportionnel au taux du PC dans le mélange PP/PC (Tableau 3.7). Les mélanges dont le taux du polycarbonate dépasse les 30% en poids présentent un épaulement sur la courbe thermogravimétrique, ce qui signifie que la dégradation de l'échantillon s'exécute par pallier. Le PP se dégrade en premier lieu, suivi par la dégradation du PC. Cela peut être une autre méthode pour montrer l'immiscibilité de ce type de mélange.

L'ajout du polycarbonate augmente sensiblement la stabilité thermique du mélange PP/PC (Figure 3.19).

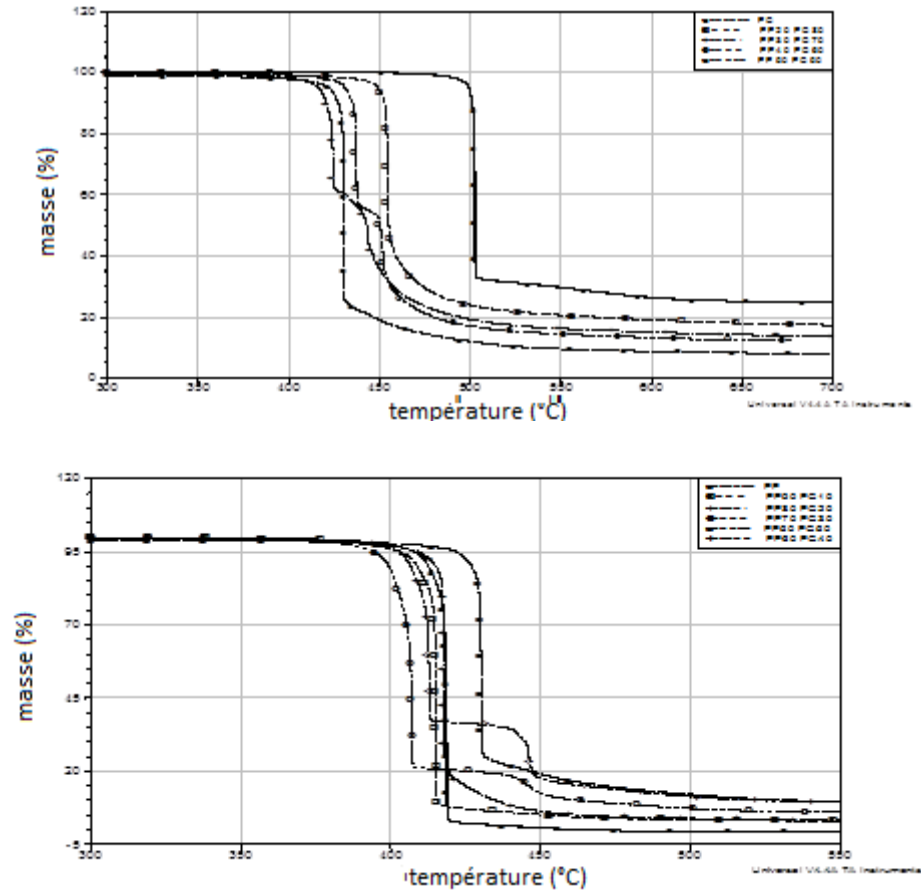


Figure 3.19. Evolution de la masse des mélanges PP/PC en fonction de la température sous une atmosphère d'azote.

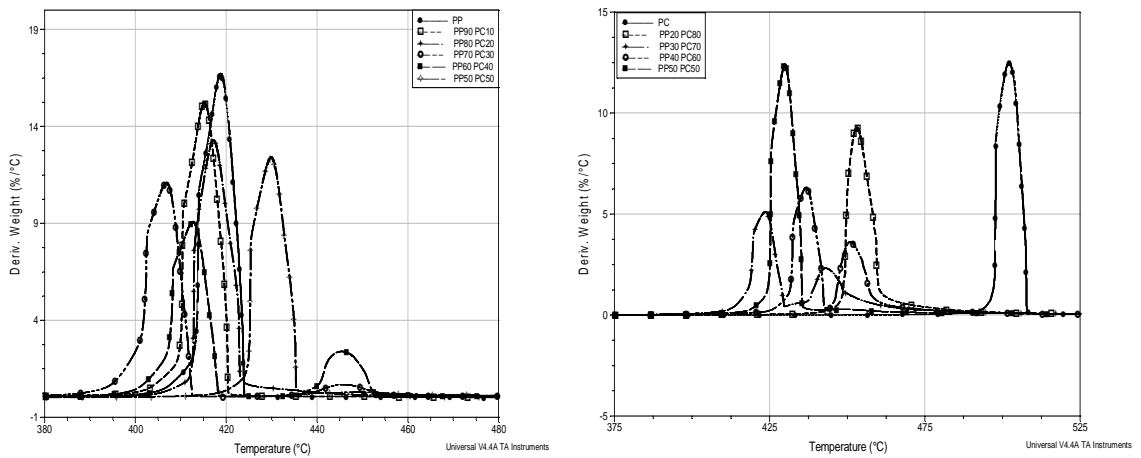


Figure 3.20. Graphes DTG du PP pur, PC pur et ces mélanges sous une atmosphère d'azote

Tableau 3.7. Tableau récapitulatif des expériences de thermo-dégradation

Polymer	Pic 1 (°C)	Pic 2 (°C)	Residue (%)
PP100PC0	418	/	0,00
PP90PC10	415	/	2,82
PP80PC20	417	/	2,77
PP70PC30	408	445	6,06
PP60PC40	413	445	9,62
PP50PC50	427	448	10,65
PP40PC60	436	451	12,24
PP30PC70	431	446	19,22
PP20PC80	452	/	14,70
PP0PC100	495	/	23,35

3.6.2. Analyse des résultats DTG

L'analyse des courbes DTG (Tableau 3.7) montre que le mélange présente deux comportements de dégradation différente. Lorsque le taux de la phase dispersée est inférieur à 30%, la DTG est représenté par un seul pic, par contre, en dépassant cette valeur, la DTG du mélange est représentée par deux pic de différentes hauteurs. Cette hauteur est proportionnelle à la concentration de chaque constituant dans le mélange. Cela montre en premier lieu l'immiscibilité totale entre ces deux polymères et donne une idée sur le taux de chaque constituant formant le mélange. Pour les mélanges où le taux de la phase dispersée est inférieur à 30%. La DTG est représentée par un seul pic, cela peut être expliqué par le confinement de la phase dispersée par la matrice, la taille moyenne de cette phase ne dépasse pas 2,4 μm , de plus l'ajout de 10 ou 20% en poids du PC dans la matrice PP n'influe pas sur la dégradation du mélange. Dans les mélanges représentés par deux pics, le premier pic peut être attribué à la dégradation du PP par contre le deuxième se réfère à la dégradation du PC.

La dégradation du PC a été étudiée par Jang et al. [127] dans deux milieux différents (air et N_2). Ils ont remarqué la présence du résidu dans les deux

systèmes. D'après le tableau (3.7), on remarque que le résidu augmente avec l'augmentation de la quantité du PC dans le mélange, on peut noter aussi que la dégradation du PP est complète et ne laisse aucun résidu. Jose et al. [128] ont conclu dans leurs études sur la dégradation du mélange PA12/PP à faible quantité de phase dispersée représenté par un seul pic, que cela peut être attribué à la faible quantité de phase dispersée ou à la sensibilité de l'appareil. Afin d'approfondir le recherche dans ce sens (dégradation des systèmes multiphasés à faible taux de phase dispersée), on a refait les mêmes expériences de dégradation avec des échantillons constitués des deux polymères non mélangés, en respectant le taux de chaque polymère dans le mélange (Figure 3.21).

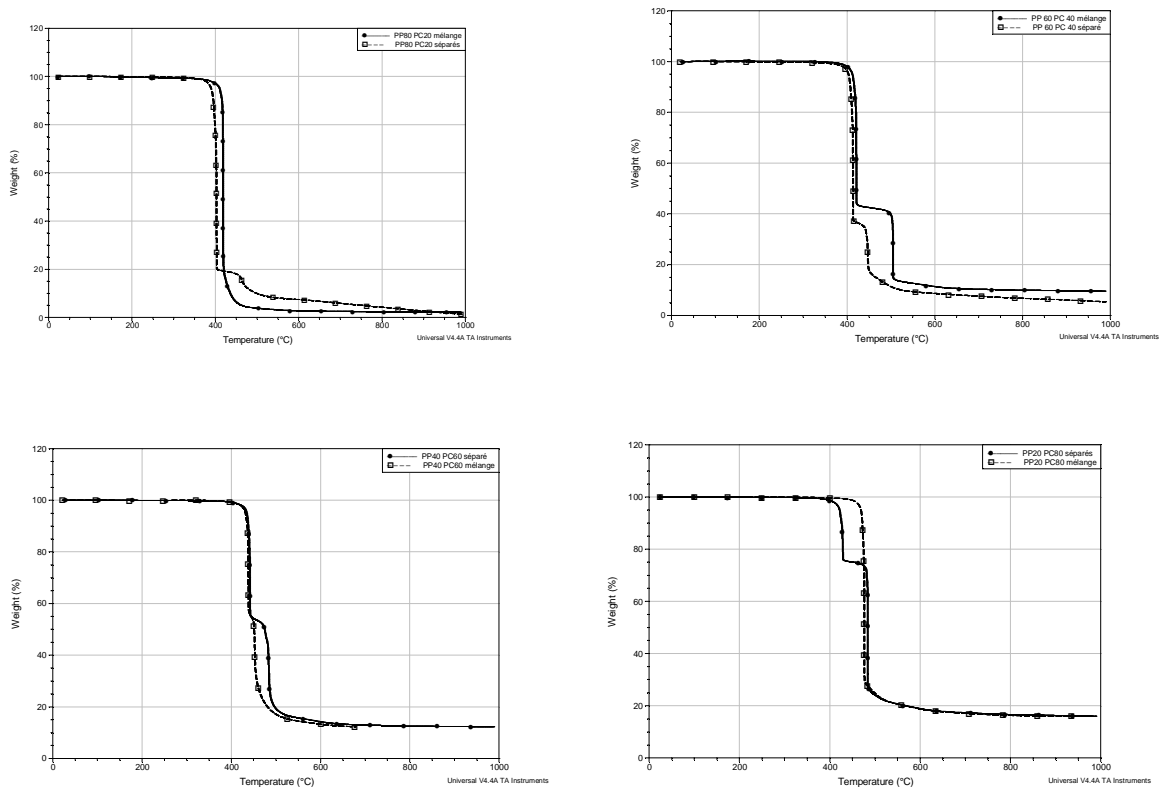


Figure 3.21. Courbes de thermogravimétrie des constituants mélangés et non mélangés: a) PP20PC80, b) PP60PC40, c) PP20PC80 et d) PP40PC60.

La figure 3.21 présente les résultats (TG) des deux échantillons de même composition, l'un des deux est mélangé l'autre non. Les deux échantillons montrent des comportements de dégradation différents, d'où l'échantillon des deux polymères non mélangé présente un épaulement sur la courbe de dégradation et cela même à faible taux de phase dispersée. Cela nous a permis

de conclure que la présence de l'épaulement n'est pas seulement influencée par le taux de la phase dispersée mais principalement par la taille de cette dernière dans le mélange. Cette même opération a été reprise sur une concentration PP60PC40. Les résultats montrent que l'échantillon avec des polymères non mélangés présente un épaulement plus large en comparaison avec l'échantillon mélangé (Figure 3.21). Ce résultat est du peut être à la distribution de taille de la phase dispersée. On remarque aussi que les mélanges ont une bonne stabilité par rapport à l'échantillon à constituants séparés.

3.7. Conclusion

Le mélange d'un polymère amorphe et semi-cristallin présente une opportunité certaine pour améliorer les caractéristiques de l'un ou de l'autre. Les mélanges PP/PC ont été réalisés dans une mini-extrudeuse baxis en contre-rotation. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la composition du mélange PP/PC sur la morphologie, la cristallisation et la rhéologie du mélange fondu.

La morphologie du mélange est divisée en deux grandes familles : à faible concentration (phase nodulaire ou fibrillaire dispersée dans la matrice) et à forte concentration, la co-continuité s'installe entre les deux phases.

La taille de la phase dispersée augmente avec l'augmentation de la concentration. La taille des nodules du PC dans la matrice est plus grande que ceux du PP dans PC pour la même concentration. L'évolution de la morphologie dans les systèmes co-continus est très influencée par la température d'extrusion.

Les résultats de la rhéologie montrent que le mélange PP/PC présente différents comportements rhéologiques (NDB, PDB) et un comportement d'additivité simple. L'effet de la vitesse de cisaillement sur le mélange PP70PC30 en présentation cole-cole montre une deuxième relaxation qui est assimilée à la phase dispersée. L'élévation de la vitesse de cisaillement diminue la viscosité newtonienne ainsi que le temps de relaxation du mélange étudié.

L'étude de la cocontinuité avec la méthode gravimétrique montre que la température d'extrusion a un effet crucial sur les structures générées pendant la phase de mélangeage.

Les résultats de la DSC montrent que les températures de transition ne sont pas affectées par l'ajout de l'un des polymères dans l'autre. Le taux de cristallinité du polypropylène augmente avec la concentration du PP dans le mélange.

Les courbes de thermogravimétrie présentent un épaulement pour les concentrations intermédiaires, ce qui montre une dégradation en deux phases. Comme le polypropylène se dégrade avant le polycarbonate, de ce fait, on assimile la première dégradation à la phase PP et la deuxième au PC. Ce phénomène d'épaulement nous a permis de déterminer la concentration réelle de la phase dispersée dans le mélange, en plus il donne une information précieuse sur l'immiscibilité des polymères mise en forme. L'ajout du polycarbonate dans le polypropylène retarde la dégradation du mélange.

Cette étude a permis de découvrir en partie les difficultés rencontrés pendant la préparation des mélanges de polymère et la complexité de l'interdiffusion des paramètres. Le prochain chapitre sera dédié à la structuration des polymères binaire, le choix du couple polymère est basé sur les propriétés thermiques des deux polymères, où la phase dispersée doit être cristallisée avant la matrice.

CHAPITRE 4

MICROSTRUCTURATION DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES PAR REFROIDISSEMENT DYNAMIQUE

4.1. Introduction

Dans cette partie du chapitre, on va présenter les résultats de l'évolution de la morphologie durant l'extrusion dans un mélange de polymère immiscible, en termes de : 1- composition du mélange, 2- rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice, 3- l'intensité du mélangeage (vitesse de vis de l'extrudeuse). Ce dernier paramètre sera très développé, en le couplant avec la variation de la température pendant le cisaillement.

Les propos de cette partie est de présenter, les concepts fondamentaux associés à l'évolution de la morphologie d'une émulsion de mélange de polymères immiscibles pendant la phase de préparation. Comme il a été démontré dans plusieurs études précédentes que, les deux phénomènes responsables de l'évolution de la morphologie pendant l'extrusion sont la rupture et la coalescence, de ce fait, notre choix s'est fixé dans cette partie du chapitre sur le couple polypropylène (PP)/Polystyrène (PS) comme un mélange modèle à cause du nombre important de recherches sur ce mélange. Le PS (matrice) est un polymère amorphe présentant une température de transition vitreuse de l'ordre de 100°C, par contre, le PP est un polymère semi-cristallin, sa température de fusion est de l'ordre de 165°C. Cette différence entre ces deux températures a rendu possible le figeage de la phase dispersée tout en gardant la matrice dans un état fluide. La micro-structuration des mélanges de polymères n'est pas une méthode nouvelle, mais l'opération de figer une phase pendant l'extrusion suivie d'une exploration de la morphologie générée en 2D est une technique nouvelle à notre connaissance.

4.2. Rappels sur la morphologie des mélanges de polymères et leur structuration

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), de leur composition (des phases) et de la nature des

interfaces. Dans le cas des mélanges de polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner entre autres les propriétés finales du matériau [1, 129-133]. Les principales morphologies souvent rencontrés dans ce type de mélanges, sont les structures nodulaires ou fibrillaires. Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir des applications ciblées, par exemple, les morphologies nodulaires auront principalement des propriétés de résistance aux chocs exacerbées, alors que les structures co-continues seront plutôt utilisées pour les propriétés de conduction (une des phases est alors chargée d'un composant conducteur percolant).

Il a été vérifié qu'en régime permanent, que l'établissement de la morphologie s'organise après quelques minutes d'extrusion et par la suite elle n'est pas modifiée dans le temps [33, 134]. La morphologie générée est un équilibre entre rupture et coalescence des particules de la phase dispersée. En réalité, un certain nombre de paramètres doit être pris en compte tels que le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité qui sont eux même gouvernés par le temps d'extrusion (temps de résidence), de l'intensité de mélangeage (vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse) reliée au gradient de cisaillement, de la composition du mélange (fraction massique) et de la température.

L'importance de la dépendance morphologie/application a orienté les travaux vers l'étude et la caractérisation de l'évolution de ces morphologies. Depuis quelques années, des efforts considérables ont été réalisés concernant l'étude des relations morphologie/rhéologie des mélanges de polymères tant d'un point de vue théorique qu'expérimental.

Une nouvelle technique de structuration des mélanges de polymère en écoulement a été développée. Elle se base en premier lieu sur la dispersion de la phase minoritaire sous cisaillement dans le mélange, suivie d'un refroidissement sous différentes stades de cisaillement.

Pour le choix de la phase dispersée adéquate pour bien mener cette étude, il a été judicieux de faire passer en revue quelques études de déformation d'une goutte viscoélastique dans une matrice élastique, mais le problème ne réside pas dans ce cas là, à une gouttelette dispersée dans un fluide, mais de multitude de forme de gouttelette dans une matrice et qui subit un écoulement très complexe. Cette complexité réside dans l'écoulement généré par l'extrudeuse bi-vis.

Lorsqu'on applique un écoulement élongationnel ou en cisaillement sur un mélange de polymère à l'état fondu, la phase dispersée se déforme puis donne naissance à des formes filamenteuses (microfibres), et qui sont figés pendant le processus de refroidissement en extrusion (Figure 4.1). Les mélanges de polymères micro-fibrillaires sont caractérisés par un faible diamètre et un grand rapport longueur/diamètre, possédant des caractéristiques mécaniques excellentes et sont largement étudiés ces dernières années [135]. La formation et la stabilité des structures fibrillaires pendant l'extrusion est le résultat de la compétition entre les forces visqueuses et les forces interfaciales, associé aux différentes techniques de mélangeage. Les paramètres du processus de mélangeage (température, vitesse de cisaillement et les conditions de l'écoulement) et les caractéristiques des matériaux (rapport de viscosité, tension interfaciale et le rapport d'élasticité des deux phases) ont leurs parts d'influence sur la formation des structures fibrillaires. D'autre part, le rapport d'élasticité et de viscosité du mélange sont influencés énormément par la température et le taux de cisaillement. La morphologie fibrillaire est peut être contrôlée par les propriétés rhéologiques des deux phases formant le mélange dans les conditions actuel du processus de préparation. De ce fait, il est de plus grande importance de révéler la relation entre la morphologie fibrillaire et les conditions du processus et les paramètres des matériaux.

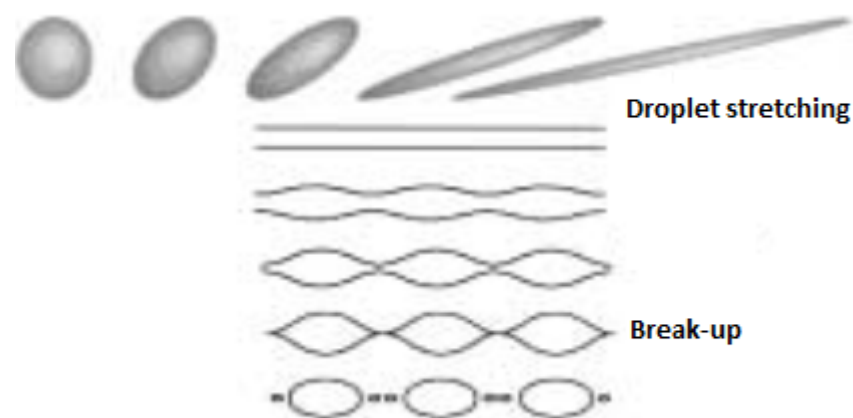


Figure 4.1. Schéma descriptif de formation de filament et de rupture pendant le cisaillement [136]

La déformation de la gouttelette sphérique sous écoulement est reliée à deux nombres adimensionnels [39, 86, 137] nommé le rapport de viscosité ($\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m}$) et le nombre capillaire ($Ca = \frac{R\eta_m\dot{\gamma}}{\Gamma}$).

Huneaut et al. [138] ont défini un nombre capillaire réduit (Ca^*) ($Ca^* = Ca/Ca_{crit}$) pour décrire la déformation et la rupture d'une gouttelette, le nombre capillaire critique est calculé comme suit :

$$\log(Ca_{crit}) = -0.506 - 0.0994 \log(\eta_r) + 0.124(\log(\eta_r))^2 - \frac{0.115}{\log(\eta_r) - 0.6107} (4 - 1)$$

Le critère de déformation de la gouttelette sous un écoulement en cisaillement ou en élongation a été proposé comme suit :

- $Ca_{crit} < 0.1$: la gouttelette ne se déforme pas ;
- $0.2 < Ca_{crit} < 1$: la gouttelette peut se déformer mais sans rupture ;
- $1 < Ca_{crit} < 4$: la gouttelette se déforme suivie de la rupture des filaments ;
- $Ca_{crit} > 4$: la gouttelette se déforme en filament stable.

Ce filament stable après cessation de cisaillement va se désintégrer suivant les instabilités de Rayleigh. En général, lorsque le rapport de viscosité est égal à l'unité cela facilite la formation des structures fibrillaires dans le mélange lorsqu'il est soumis un taux de cisaillement élevé [139, 140].

La génération des structures fibrillaires dans les mélanges de polymères immiscibles a été largement étudié comme dans le cas des mélanges : polypropylène/polymère cristal liquide (LCP) [141], PC/LCP [142] et le poly(éthylène naphthalate)/LCP [143]. Ils ont trouvé que l'effet du cisaillement est très dominant lorsque le rapport de viscosité du mélange est supérieur à l'unité.

Martin et al. [14] ont adopté une stratégie qui se base sur la diminution de la température pendant le cisaillement. En raison de la différence de sensibilité des composés du mélange à la température, la variation de la température pendant l'extrusion peut produire différents rapports de viscosité dans le mélange et cela donne une opportunité pour la manipulation du comportement fibrillaire dans les mélanges. La solidification dynamique de la phase dispersée due à la transition vitreuse ou à la cristallisation a été démontré être une bonne voie pour améliorer la stabilité des structures fibrillaires par rapport à la rupture pendant le cisaillement [144].

Cette partie du manuscrit est focalisé sur la génération de différentes morphologies à partir d'une seule composition type émulsion (gouttelette et filament) et cela en utilisant une technique permettant de figer la morphologie pendant le cisaillement. La technique se base sur l'influence du taux de cisaillement sur la déformation de la phase dispersée. Pendant l'extrusion à un taux de cisaillement donnée on commence le refroidissement du mélange sous cisaillement et comme la phase dispersée (PP) se cristallise avant la vitrification de la matrice (PS), donc au-delà d'une certaine température, on obtient une phase dispersée solide dans une matrice liquide. Cela va permettre d'éviter la coalescence de la phase dispersée. L'arrêt de cisaillement se fait lorsqu'on atteint le couple maximale de l'extrudeuse.

4.3. Partie expérimentale

4.3.1. Matériaux polymères

Les polymères utilisés sont des produits commerciaux, le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) sont choisis de telle façon à avoir une large gamme de température (65°C) qui sépare la cristallisation du PP et la solidification du PS. Pour mener à bien cette étude de structuration des mélanges de polymère, nous avons choisi le PP avec quatre indices de fluidité comme phase dispersée et un PS comme matrice. Les propriétés du PP et du PS sont récapitulées dans le Tableau 4.1. Les thermogrammes des PP utilisés sont illustrés sur la figure 4.2.

Tableau 4.1. Caractéristiques thermiques et taux de cristallisation des PP

Matériaux	Nom adopté	T _C (°C)	T _f (°C)	χ (%)
100-GA01	PP0,9	107,35	164,26	35,84
Isplen PP-040 G1E	PP3	112,34	164,40	42,08
Isplen PP080 G2M	PP20	110,35	165,99	42,75
Isplen PP099 K2M	PP55	123,75	161,94	44,07

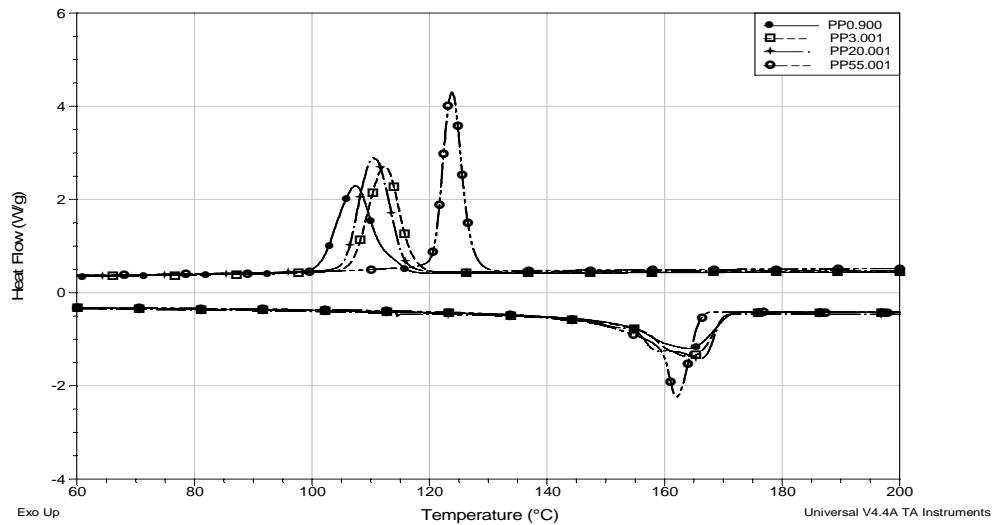


Figure 4.2. Thermogrammes DSC du polypropylène à différents grades

Le PS utilisé dans cette partie a été fourni par la société BASF S.A (Suisse); il est amorphe et ses grains sont de forme irrégulière. Les propriétés du polymère sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2. Principales caractéristiques du PS

Matériau	$\overline{M}_w^{(1)}$ (g/mol)	$\overline{M}_n^{(1)}$ (g/mol)	$I_p^{(1)}$ (-)	$T_g^{(2)}$ (°C)	$T^{(3)}$ dégradation (°C)
Polystyrène	215160	91310	2.356	96	396

- (1) Déterminé par CES au laboratoire
 (2) Déterminé par DSC au laboratoire
 (3) Déterminé par ATG au laboratoire

4.3.2. Méthodes de préparation des mélanges et de leur caractérisation

Les mélanges de polymères ont été réalisés sur une extrudeuse bis vis en co-rotation. La technique utilisée pour la structuration des polymères est décrite comme suit. L'échantillon subit un mélangeage pendant dix minutes sous 200°C et 60tr/min, suivi d'un changement rapide de la vitesse d'extrusion tout en gardant la même température. Après 3min, on commence le refroidissement, en gardant la vitesse d'extrusion fixe jusqu'au point de cristallisation de la phase dispersée (couple de l'extrudeuse maximale), et cela pour figer les structures générées par cette opération.

Les résultats de la DSC montrent que, la température de transition vitreuse du PS est de l'ordre de 100°C et la température de fusion du PP est de 165°C. Cette large différence entre les deux températures va nous permettre de figer la phase dispersée pendant l'extrusion du mélange toute en gardant la matrice à l'état fondu, et cela pendant la phase de refroidissement. La caractérisation de la morphologie et de cristallisation se sont déroulés sur le même microscope et la même DSC. Par contre, la rhéologie des polymères et des mélanges a été accomplie par un rhéomètre RheoStress (RS100) de Thermo-Haake ; ce type de rhéomètre est utilisé beaucoup plus pour les polymères moins visqueux.

4.3.3. Rhéologie des matériaux de base

Avant de procéder au mélangeage de ces deux polymères, on s'est intéressé à l'identification rhéologique de l'ensemble des PP et de la matrice PS. La figure 4.3 montre que la viscosité de la matrice est située entre celle du PP0.9 et PP20 et elle est très proche à celle du PP3.

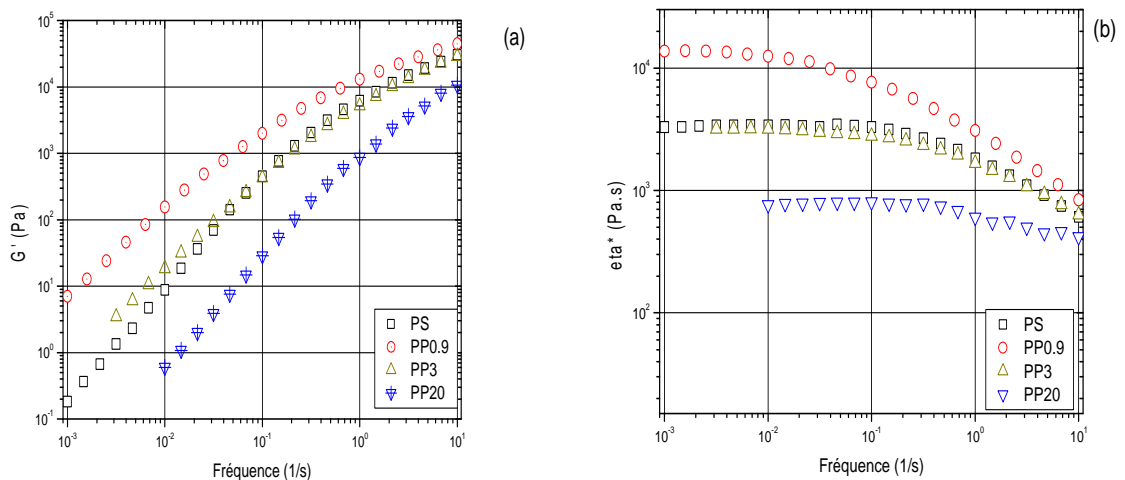


Figure 4.3. Evolution du module élastique et de la viscosité dynamique pour l'ensemble des polymères.

D'après la courbe donnant la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence, la valeur du rapport de viscosité de la phase dispersée à la matrice est donnée (η_d/η_m) pour PP20/PS=0.23, PP3/PS=1 et PP0.9/PS=4.18. Le rapport d'élasticité de la phase dispersée par rapport à la matrice (G'_d/G'_m) à ($0.01s^{-1}$) est donné pour les rapports 0.06, 2.1 et 17.7 respectivement.

4.3.4. Reproductibilité des résultats

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, pendant l'extrusion des échantillons, on a procédé à la préparation d'un mélange PP3/PS (10-90), en se basant sur notre principe (extrusion pendant 10min suivie d'un refroidissement (200°C jusqu'à 140°C) en maintenant l'extrusion à 60tr/min). La technique utilisée pour vérifier la reproductibilité est la rhéologie. Comme on a longuement expliqué dans cette thèse que la rhéologie des mélanges est très affectée par la taille et la forme de la phase dispersée dans les mélanges de polymères immiscibles et afin de vérifier la reproductibilité de la microstructure générée, on a préparé trois échantillons de la même manière et dans les mêmes conditions,.

La figure 4.4 montre que l'ensemble des paramètres rhéologiques (modules élastiques et visqueux et la viscosité complexe) des trois échantillons se superposent, ce qui permet de noter qu'il y a une bonne reproductibilité des microstructures générées (phase dispersée) pendant cette nouvelle méthode de refroidissement en cisaillement dynamique.

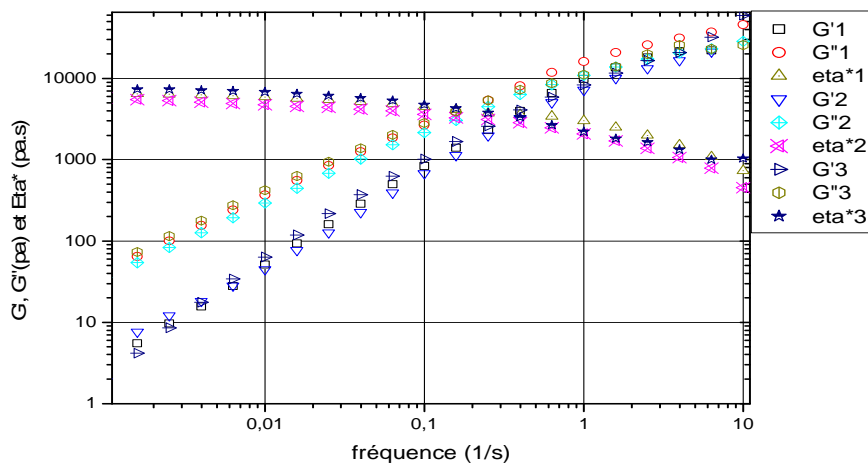


Figure 4.4. Variation des propriétés rhéologiques pour trois mélanges identiques PP3PS (10-90)

4.3.5. Comparaison entre les résultats obtenus par RDAII et RS100

Dans un souci de vérification des résultats rhéologiques, on a opté pour une comparaison entre les résultats rhéologiques du même échantillon obtenu de deux rhéomètres différents, l'un fonctionne en déformation et l'autre en contrainte. Pour avoir un résultat solide, notre choix s'est fixé sur un polymère seul (PP3) et un mélange PP3PS (10-90).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.5. On remarque une superposition presque parfaite des modules dynamiques ainsi que la viscosité complexe. On remarque aussi que les résultats de (G') obtenus sur la RDA à basse fréquence sont un peu erronés, cela est du principalement à la sensibilité de notre rhéomètre (couple minimale 0.02g.cm) par contre les résultats obtenus par la RS100 ne sont pas influencés par les basses fréquences. Cela nous donne la possibilité de comparer les résultats obtenus sur les deux rhéomètres mais à des plages de fréquences limités. Toute fois l'utilisation des deux rhéomètres est un critère important pour la vérification des résultats.

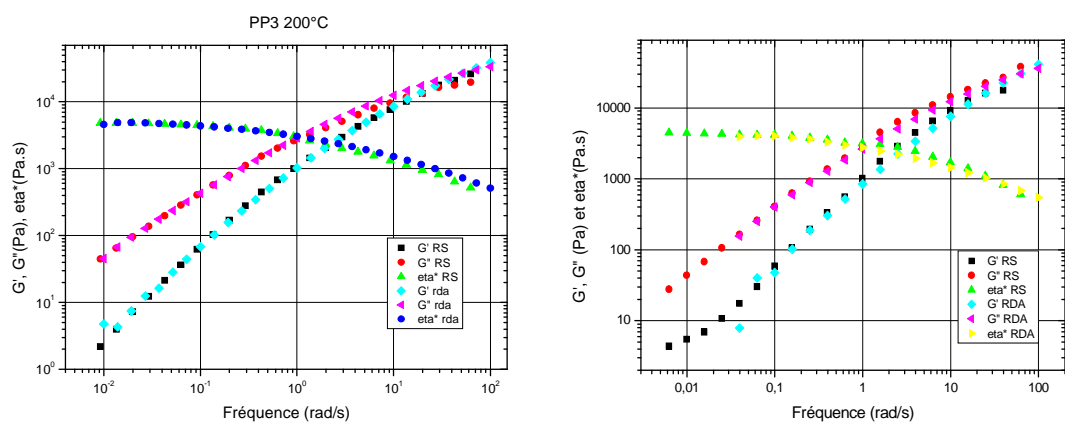


Figure 4.5. Evolution des paramètres rhéologiques dans deux Rhéomètres différents pour un polypropylène et un mélange PP3PS (10-90)

4.3.6. Influence de la méthode de préparation

Dans cette partie, on va présenter les résultats des échantillons extrudés et les échantillons extrudés et pressés, pour bien accomplir cette tâche très importante pour la caractérisation rhéologique. Beaucoup d'études portant sur les mélanges des polymères immiscible montre que la taille de la phase dispersée est un paramètre essentiel et qui influence les propriétés rhéologiques. D'après les deux micrographes (Figure 4.6), on remarque que la taille de la phase dispersée des échantillons pressés (subi un recuit) est plus grande que ceux des échantillons extrudé, le diamètre moyen passe de $5\mu\text{m}$ à $8\mu\text{m}$, cela peut être dû principalement au phénomène de coalescence et qui est favorisé par la phase de recuit (10min à 200°C). On remarque aussi que les gouttelettes de l'échantillon extrudé sont bien orientées dans le sens d'extrusion.

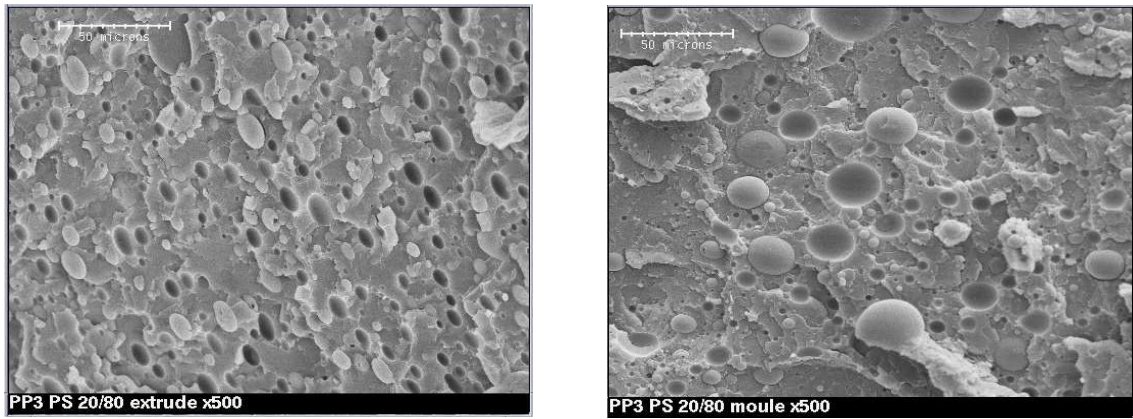


Figure 4.6. Micrographes du mélange PP3PS (20/80) extrudé et extrudé+pressé.

4.4. Résultats expérimentaux

4.4.1. Influence de la concentration de la phase dispersée

4.4.1.1. Influence sur la morphologie des mélanges

Les micrographes de la figure (4.8) présentent l'influence de la concentration sur la taille et la forme de la phase dispersée. Afin d'avoir une idée plus générale sur la distribution de la phase dispersée ainsi que sa forme et sa taille, on a opté pour une nouvelle technique de visualisation des échantillons, et qui se présente comme suit : après la cryofracturation de l'échantillon dans l'azote liquide, ce dernier est photographié sur les deux facettes de la barrette extrudée : les facettes perpendiculaire et transversale figure (4.7).

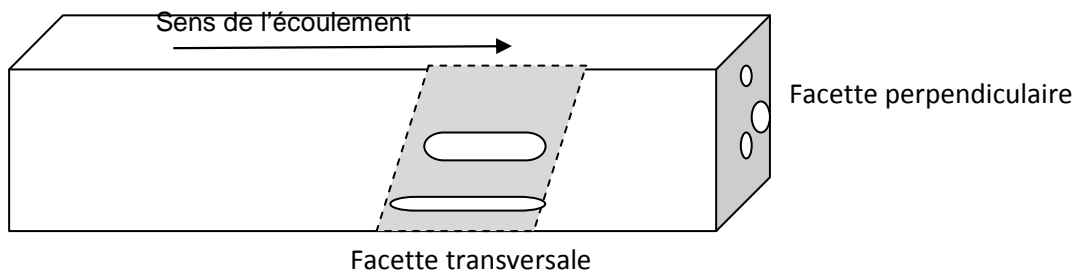
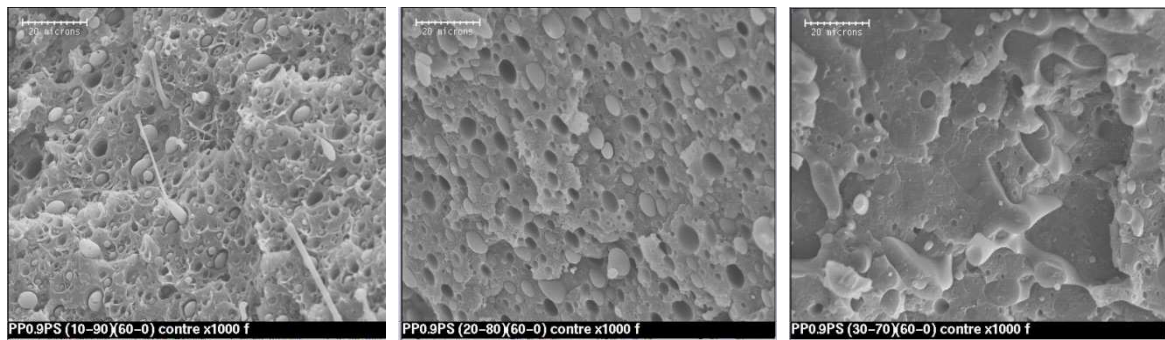


Figure 4.7. Description de la barrette résultante de l'extrusion et les deux sens

Sur les micrographes de la facette longitudinale, on remarque que la phase dispersée est représentée par des gouttelettes de forme circulaire. Le diamètre de cette forme augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase dispersée dans le mélange.

Sens perpendiculaire :



Sens d'augmentation de la concentration de la phase dispersée

Sens transversal (sens de l'écoulement) :

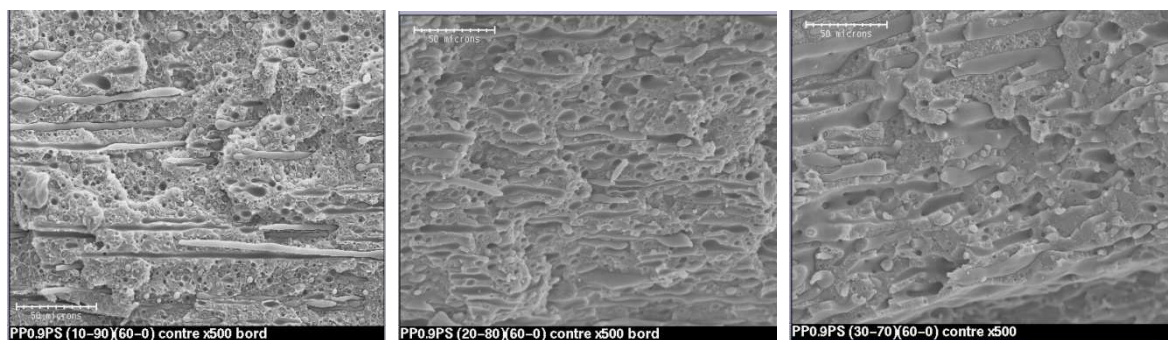


Figure 4.8. Micrographes représentant l'effet de la concentration du PP (10-20-30% en poids) sur la taille et la forme de la phase dispersée : face perpendiculaire et face transversale

Les micrographes de la facette transversale montre une nouvelle forme, donc les gouttelettes de la facette longitudinale se sont les bouts de filaments. Les filaments formés par la concentration PP10PS90 sont les plus longs et les plus fins. Le diamètre des filaments augmente avec la concentration de la phase dispersée, mais sa longueur est inversement proportionnelle avec le taux de la phase dispersée. Cette morphologie de filaments dispersés dans une matrice est très sollicitée dans l'industrie, et cela pour ces avantages comme, l'amélioration des propriétés mécanique (résistance au choc), barrière (résistance chimique) [145].

L'analyse des micrographes de la figure 4.8 permet la détermination du diamètre moyen en nombre et en poids de la phase dispersée (Figure 4.9). D'après les résultats de la figure 4.9, on remarque que la taille de la phase dispersée augmente significativement avec la concentration.

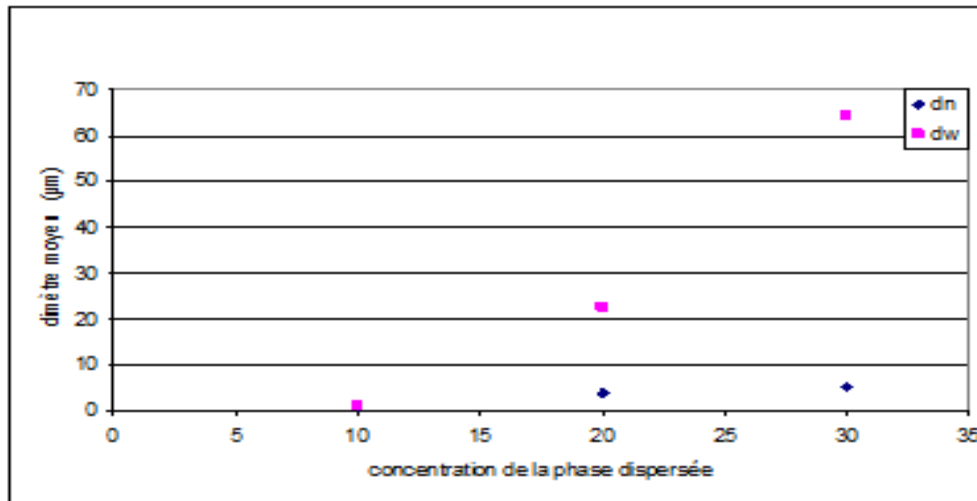


Figure 4.9. Variation de d_n et d_w en fonction de la concentration de la phase dispersée pour le mélange PP0.9PS (10, 20 et 30% en poids) de PP.

On remarque aussi une augmentation de la polydispersité en fonction de la concentration, ce qui montre une hétérogénéité dans la distribution des tailles en fonction de la concentration. Le diamètre moyen en nombre passe de $1\mu\text{m}$ à 10% en poids de PP à $5\mu\text{m}$ à 20% en poids. L'étude menée par Ghodgaonkar et al. [57] sur le mélange PE/PS à différentes vitesses de cisaillement et différentes fractions volumiques montre que l'augmentation de la concentration de la phase dispersée fait augmenter automatiquement la taille de la phase dispersée, ce qui est en bon accord avec nos résultats. Heikens [146] a étudié l'influence de la composition sur la taille de la phase dispersée dans le mélange PE/PS, avec un rapport de viscosité de l'ordre de 0.5. Il a observé une augmentation de taille de 1 à $9\mu\text{m}$ lorsque la composition varie de 1 à 20 % en poids PE. Au-delà de 20% en PE, une augmentation significative a été enregistrée dans la taille de la phase dispersée ; à 30% en PE, le diamètre moyen en nombre passe à $28\mu\text{m}$. White et al. [147, 148] ont reporté que l'ordre de grandeur de la phase dispersée PE augmente suivant les différentes matrices PA6>PC>PS.

Pendant l'étude des micrographes à basse résolution (x200), on a remarqué que la distribution des filaments n'est pas homogène entre le centre et le bord de l'échantillon comme le montre la figure 4.10. Les filaments près du bord sont plus longs par rapport à ceux du milieu. Cette constatation a été révélée par plusieurs autres chercheurs dans différents mélanges [149].

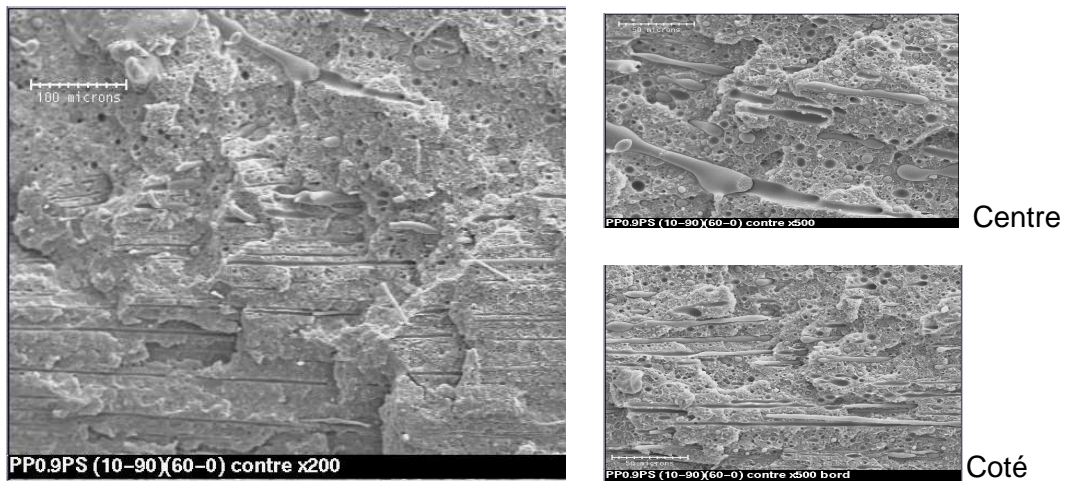


Figure 4.10. Micrographes représentant la distribution de tailles et de formes de la phase dispersée.

Utracki et Sammut [150] ont remarqué que les filaments représentant la phase PC dans le mélange PC25/LLDPE75 sont plus fins près de la région de la surface de l'échantillon par rapport à ceux du centre. Ils ont aussi observé que le diamètre des filaments est significativement faible à de forts taux de cisaillement.

4.4.1.2. Influence du taux de PP sur la rhéologie des échantillons

D'après la figure 4.11, on remarque que l'ajout du PP comme phase dispersée à la matrice PS a augmenté très significativement les propriétés rhéologiques du mélange. Le module de perte et la viscosité complexe sont très proches des propriétés du PP, on note une augmentation de plus d'une demi décade pour la viscosité Newtonienne et presque une décade et demi pour l'élasticité.

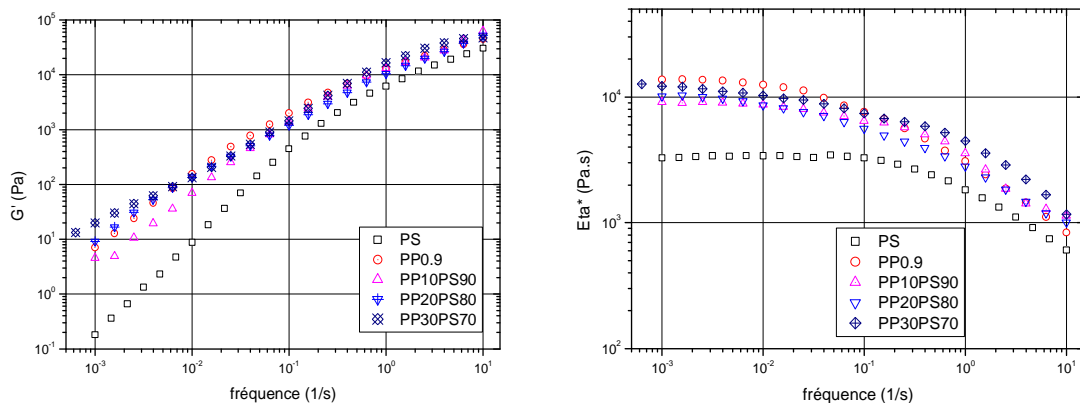


Figure 4.11. Variation du module élastique et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de PP0.9, PS et les mélanges PS avec (10, 20 et 30% en poids) de PP0.9 à 200°C.

La figure 4.11 montre également l'effet du taux de la phase dispersée sur la viscosité complexe du mélange PP/PS. On remarque que l'augmentation de la fréquence diminue la viscosité complexe. Ce résultat est attribué à un comportement rhéofluidifiant associé au mélange et à ces constituants. Le PS possède la viscosité la plus faible, par contre, le PP utilisé est représenté par la plus grande viscosité. L'ajout du PP dans la matrice PS augmente graduellement la viscosité du mélange. Il est intéressant de noter que dans la zone terminale et à 30%PP, le mélange présente une viscosité qui dépasse celle des deux constituants formant le mélange. La raison n'est pas encore claire et peut être dû au niveau élevé de l'immiscibilité et qui augmente la sensibilité du mélange aux fluctuations de la fréquence. Il est important de noter que le rapport de viscosité (Tableau 4.3) entre le PP et le PS est très sensible aux fluctuations de la fréquence et cela due à la nature incompatible des deux polymères. La diminution de la fréquence augmente le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice.

Tableau 4.3. Viscosité dynamique du PS et PP0.9 et le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice en fonction de la fréquence

Fréquence (1/s)	η^* (PS)	η^* (PP0,9)	Rapport
10	607,6	838,1	1,37
6,31	745,8	1114	1,49
3,981	1107	1453	1,31
2,512	1329	1871	1,40
1,585	1575	2427	1,54
1	1829	3089	1,68
0,631	2147	3753	1,74
0,398	2407	4668	1,93
0,251	2669	5639	2,11
0,158	3140	6709	2,13
0,1	3290	7650	2,32
0,0631	3371	8590	2,54
0,03981	3299	9860	2,98
0,02512	3358	11280	3,35
0,01585	3416	11950	3,49
0,01	3410	12510	3,66
0,00631	3422	13020	3,80
0,00398	3414	13490	3,95
0,00251	3358	13720	4,08
0,00159	3303	13850	4,19
1,00E-03	3289	13770	4,18

4.4.2. Influence du rapport de viscosité sur le mélange PP/PS

4.4.2.1. Influence sur la morphologie des mélanges

L'effet du rapport de viscosité PP/PS sur le comportement du mélange a été déterminé pour une concentration de 10% en PP dans le mélange, et cela dans les conditions de mélangeage (60tr/min, 200°C et 10 min). La variation du rapport de viscosité est assurée par l'utilisation de quatre PP à différents indices de fluidité. La morphologie générée par l'ensemble des mélanges est de forme gouttelette dans la matrice (figure 4.12), la plus fine taille des gouttelettes de la phase dispersée est donnée pour un rapport de viscosité égal à 1 (mélange PP3PS). Le premier micrographe et le dernier représentant le phénomène de rupture de gouttelette n'est pas encore terminé (instabilité de Raleigh). Pour le premier c'est à cause du rapport de viscosité élevé ($\eta_r = 4$), donc la gouttelette de la phase dispersée résiste à la déformation et la rupture. Pour le dernier micrographe, le rapport de viscosité est très faible ($\eta_r = 0.1$) donc la phase dispersée est très fluide par rapport à la matrice, ce qui provoque un glissement des macromolécules PP55 à l'intérieur de la matrice.

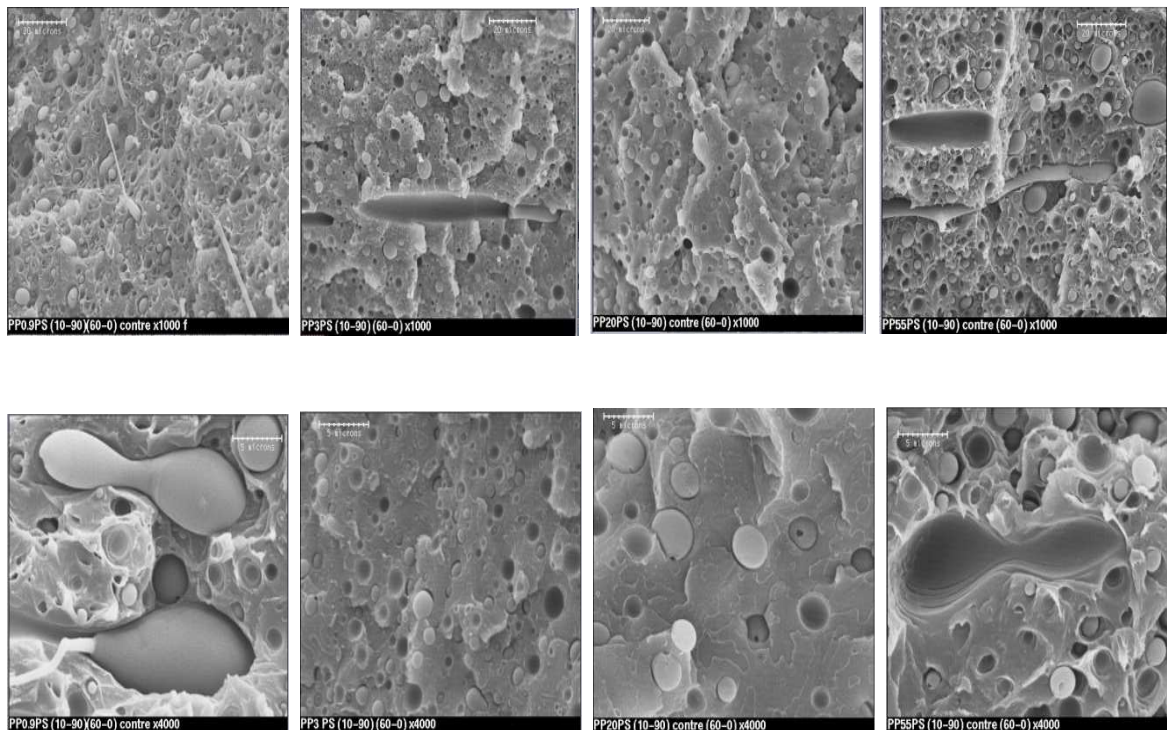


Figure 4.12. Micrographes MEB des échantillons PP0.9PS, PP3PS, PP20PS et PP55PS (10-90) à différentes résolutions (de gauche à la droite) respectivement.

4.4.2.2. Influence sur la rhéologie des mélanges

D'après la figure 4.13, on remarque que la diminution de l'indice de fluidité de la phase dispersée augmente l'élasticité et la viscosité complexe du mélange. Le mélange dont la phase dispersée à indice de fluidité 0.9 montre une élasticité et une viscosité remarquable par rapport aux autres mélanges.

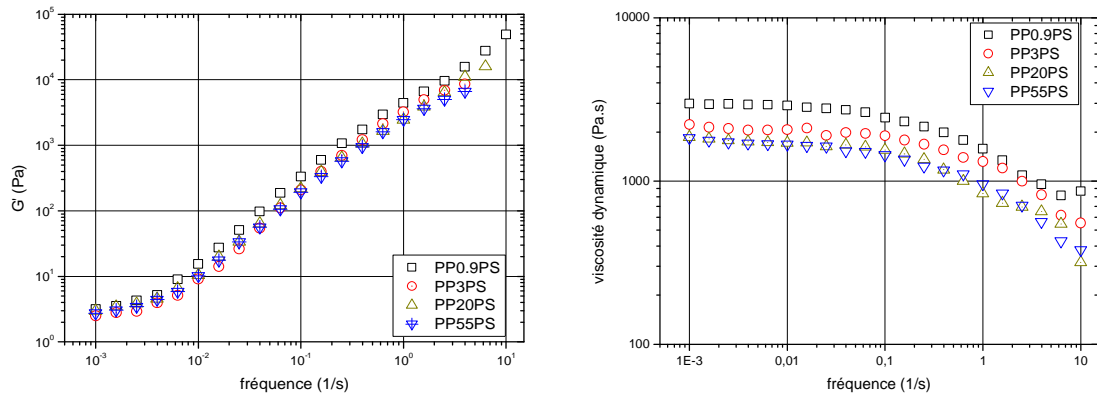


Figure 4.13. Evolution du module élastique et de la viscosité complexe pour les mélanges PP/PS (10-90) à différents indice de fluidité de la phase dispersée.

4.4.3. Influence de la vitesse d'extrusion sur le mélange PP3PS (10-90)

4.3.3.1. Influence sur la morphologie des mélanges

D'après les micrographes de la figure 4.14, on remarque que la taille de la phase dispersée diminue avec l'augmentation de la vitesse d'extrusion jusqu'à atteindre une valeur critique 60tr/min puis commence à augmenter de nouveau avec l'augmentation de la vitesse d'extrusion.

Min et al. [147] ont observé que la taille de la phase dispersée diminue avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement. En conclusion, La vitesse optimale d'extrusion pour générer une phase dispersée la plus fine possible est de l'ordre de 60tr/mn

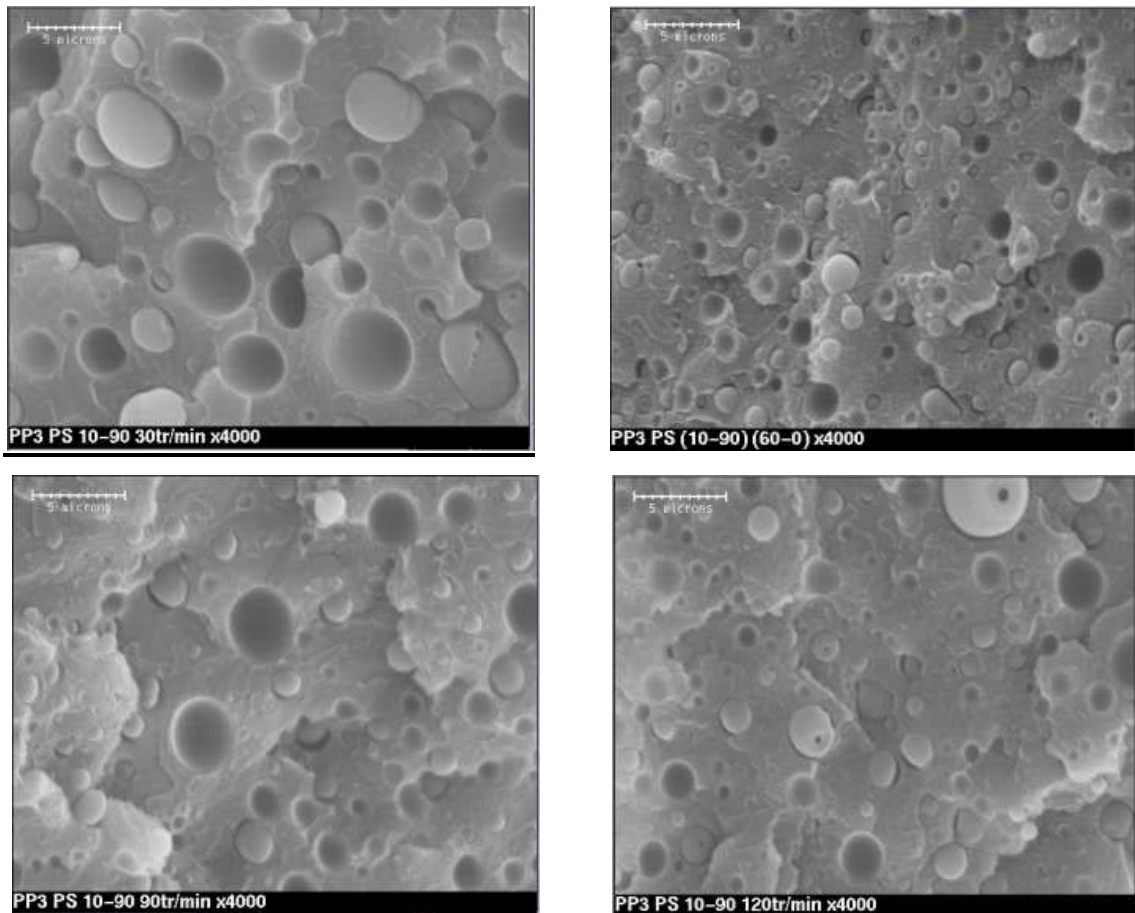


Figure 4.14. Micrographes du MEB représentant le mélange PP3PS (10-90) extrudé à 30, 60, 90 et 120tr/min.

4.4.3.2. Influence sur la rhéologie des mélanges

La viscosité du mélange diminue avec l'augmentation de la vitesse d'extrusion jusqu'à une valeur critique puis cette valeur augmente de nouveau (Figure 4.15). Cette observation est en partie en bon accord avec ceux de Chand et al. [151] réalisé sur un mélange de polymères PP/PC. Ils ont attribué ce résultat à l'effet de lubrification entre les constituants du mélange, de plus la déformation de la phase dispersée pendant l'augmentation du gradient de cisaillement. La gouttelette de la phase dispersée s'allonge puis s'aligne dans la direction de l'écoulement ce qui facilite l'écoulement du mélange. Ju et Chang [152] ont conclu dans les mélanges de polymère immiscibles, que le glissement des chaînes des homopolymères prend place facilement sous un cisaillement intense à cause de la forte tension interfaciale et la faible friction interfaciale ce qui donne une faible viscosité. Ce phénomène a été observé mainte fois dans les mélanges de polymères avec des compositions de PET75/PS25 et PET75/PS20/SMA5. Ghodgaonkar et al. [57] ont

montré que le diamètre de la phase dispersée passe par une valeur critique en fonction de la vitesse de cisaillement dans un mélange PE/PS à (8 et 15% en volume), ce résultat n'est pas confirmé pour les faibles concentrations. Ce même résultats a été trouvé sur le couple PP/PS à faible concentration de la phase dispersée (2, 5 et 8% en volume), dans ce cas le diamètre minimale est enregistré à une vitesse de cisaillement de 150 s^{-1} .

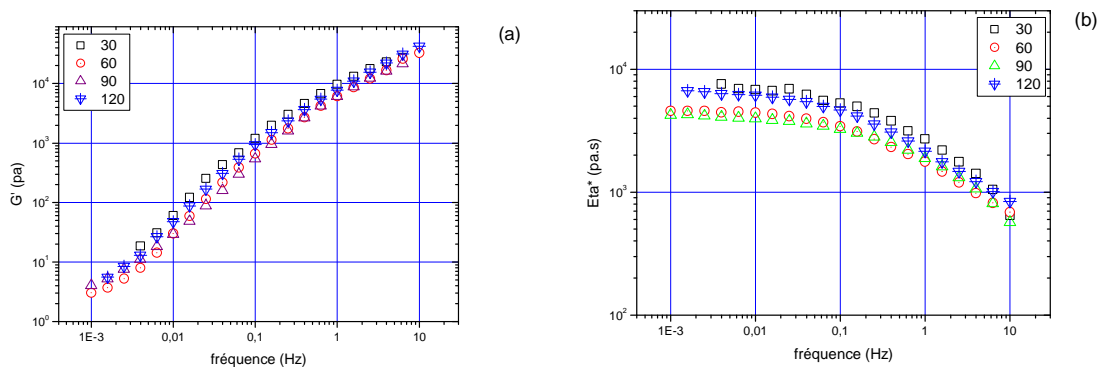
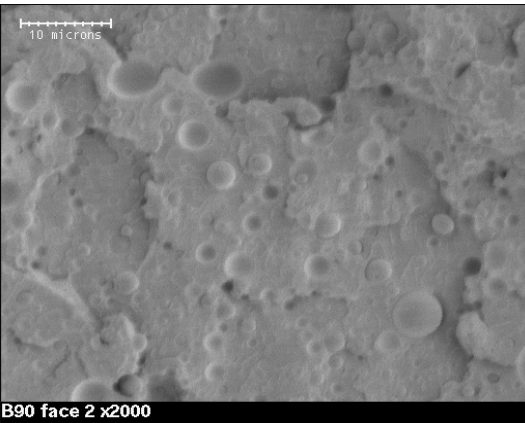
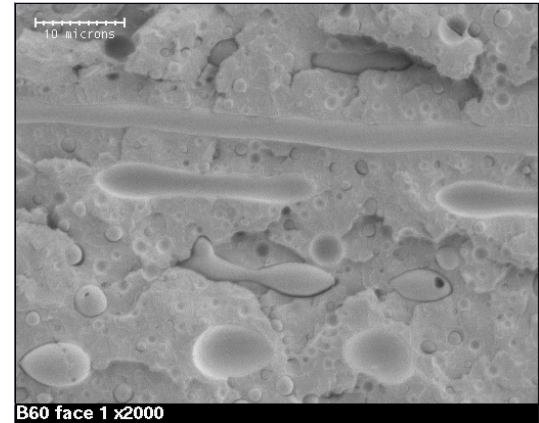
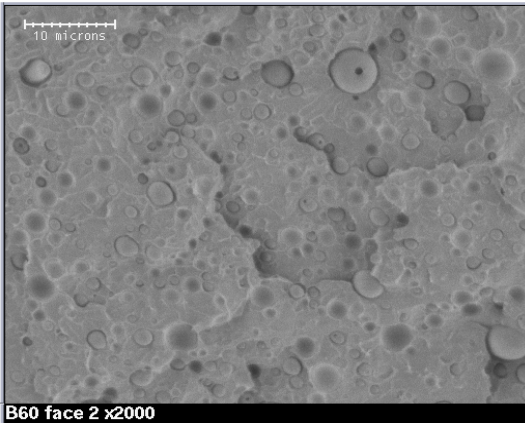
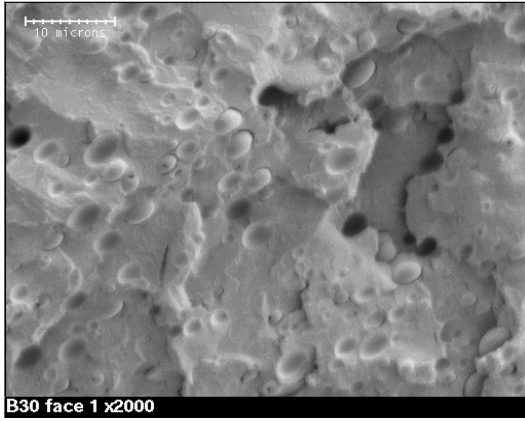


Figure 4.15. Evolution du module élastique et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les mélanges PP3/PS (10-90) à différentes vitesses d'extrusion

4.4.4. Influence de la vitesse de cisaillement sur la propriété du mélange PP0.9/PS (10-90)

4.4.4.1. Avec refroidissement en statique ($\eta_r = 4$)

La figure 4.16 montre les micrographes du mélange PP0.9PS (10-90) préparés avec différentes vitesses de cisaillement en refroidissement statique. Les micrographes du côté gauche sont obtenus sur la facette perpendiculaire de l'écoulement, par contre le côté droit est photographié sur la facette transversale. On constate que la forme des gouttelettes de la phase dispersée est circulaire pour les deux facettes, l'échantillon cisailé à 30tr/min présente les gouttelettes déformées ainsi que l'échantillon cisailé à 60tr/min présente des filaments et des gouttelettes déformés dans le sens de l'écoulement.



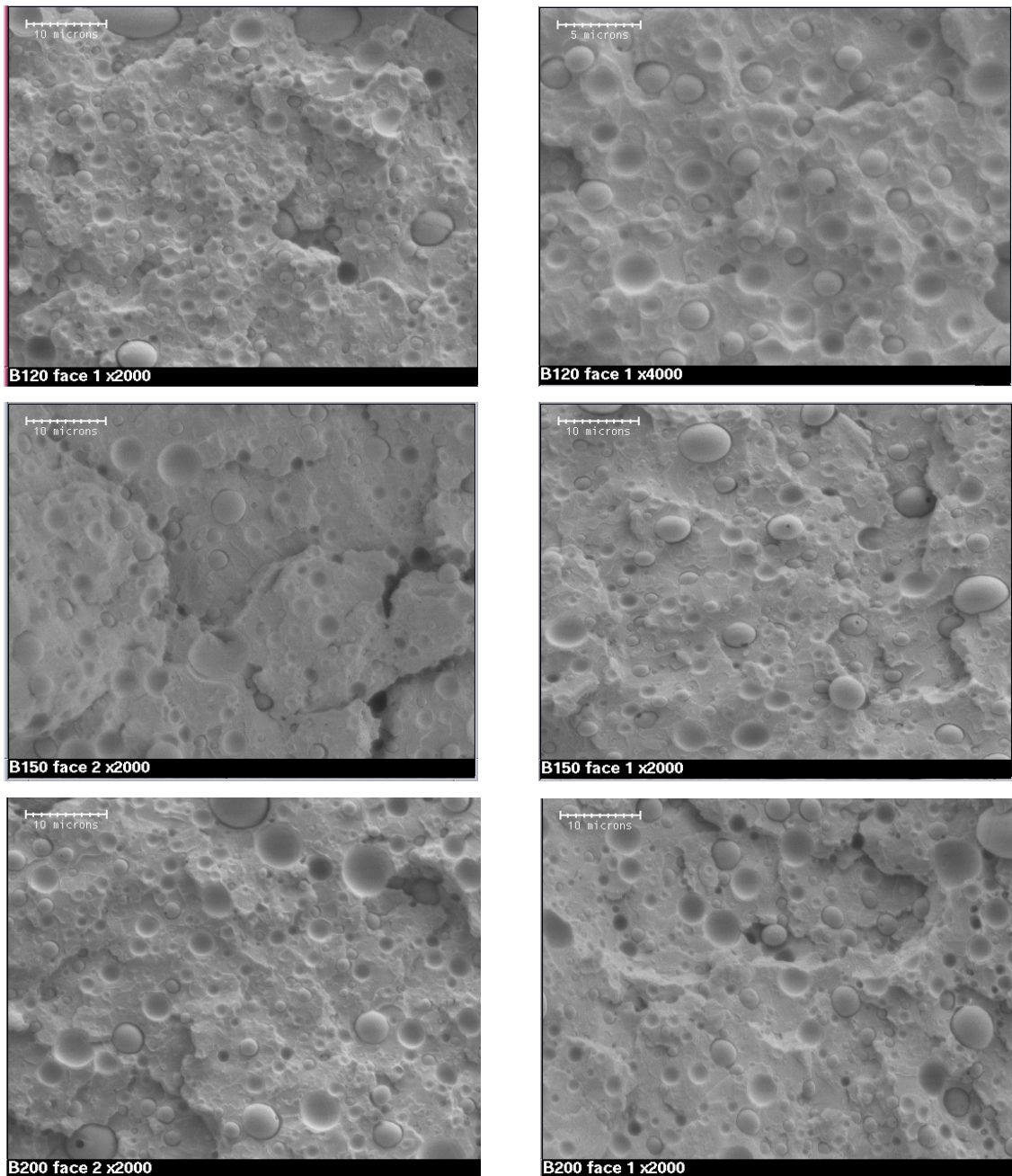


Figure 4.16. Micrographes du mélange PP0.9PS (10-90) à différentes vitesses d'extrusion (30, 60, 90, 120, 150 et 200tr/min) dans les deux directions (transversale et longitudinale) avec refroidissement en statique

Les propriétés rhéologiques des mélanges PP0.9PS (10-90) préparés avec différents vitesses de cisaillement sont illustrées sur la figure 4.17. On remarque que l'élasticité des mélanges diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement mais ils sont très proches l'un de l'autre. Les courbes donnant la viscosité dynamique en fonction de la fréquence montrent une diminution de la viscosité avec l'augmentation de l'intensité de la vitesse de cisaillement, on

remarque aussi que cette évolution atteint une limite à 150tr/min. A partir de 200tr/min, les propriétés rhéologique (élasticité, viscosité) du mélange (PP0.9PS) augmentent de nouveau. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux [44].

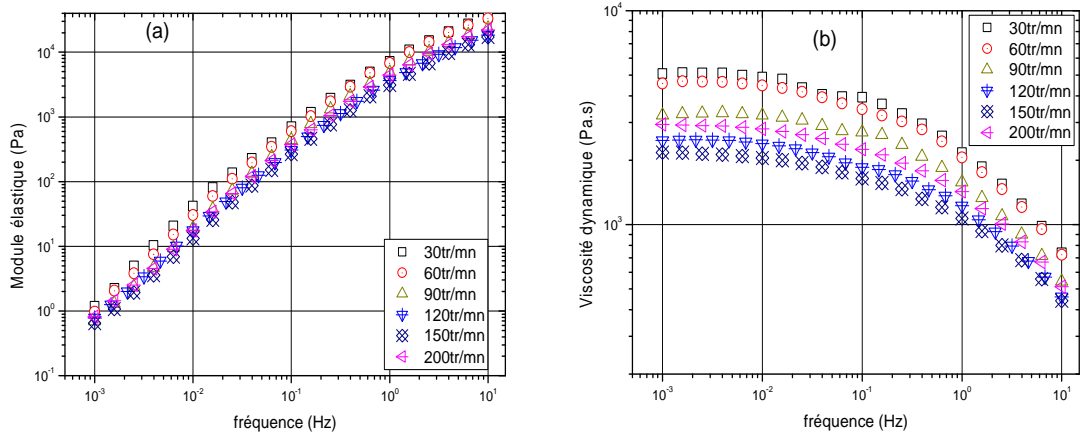


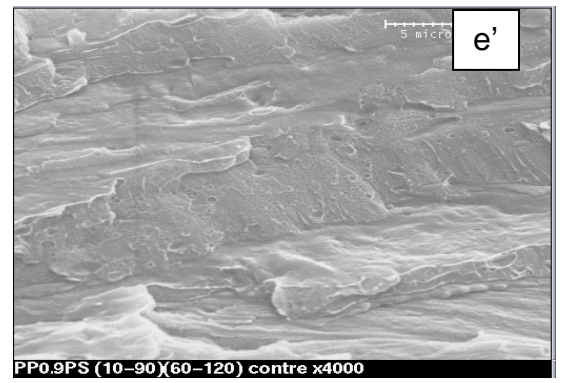
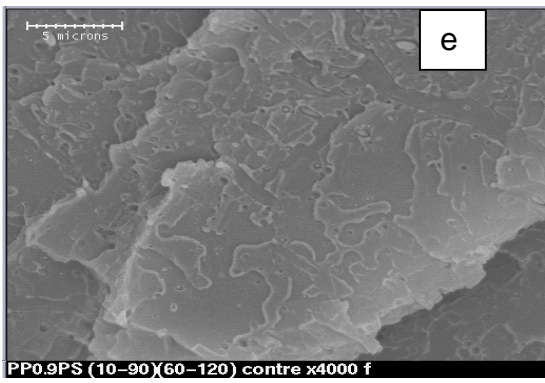
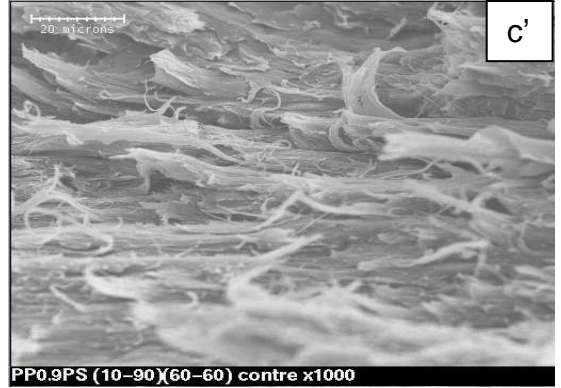
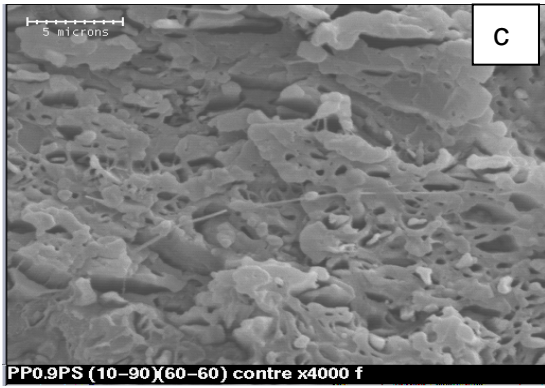
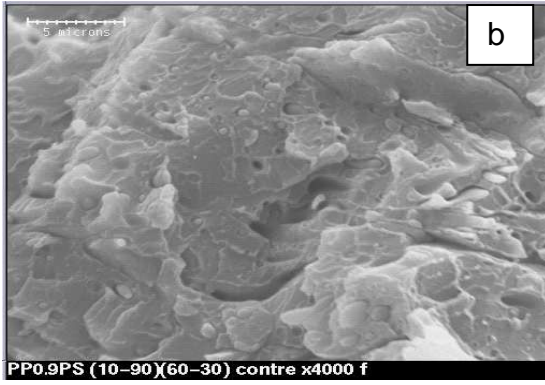
Figure 4.17. Variation de l'élasticité et de la viscosité dynamique du mélange PP0.9PS (10-90) à refroidissement statique

4.4.4.2. Avec refroidissement dynamique

1^{er} Cas : Rapport de viscosité égal à 4

Après l'étude de l'influence de la concentration de la phase dispersée sur la morphologie du mélange avec la méthode de refroidissement dynamique, on a conclu que le mélange PP10PS90 représente la meilleure structure possible pour réaliser la tâche suivante. Le mélange à 10% de phase dispersée est préparé dans la mini extrudeuse en contra-rotation sous les mêmes conditions (60tr/min, 200°C et 10min), puis il est refroidi (200 à 140°C) à différentes vitesse de cisaillement (0, 30, 60, 90, 120, 150, 200tr/min). Les morphologies générées par cette opération sont représentés sur la figure 4.18. Les micrographes de gauche sont de la facette longitudinale et ceux de droite de la facette transversale.





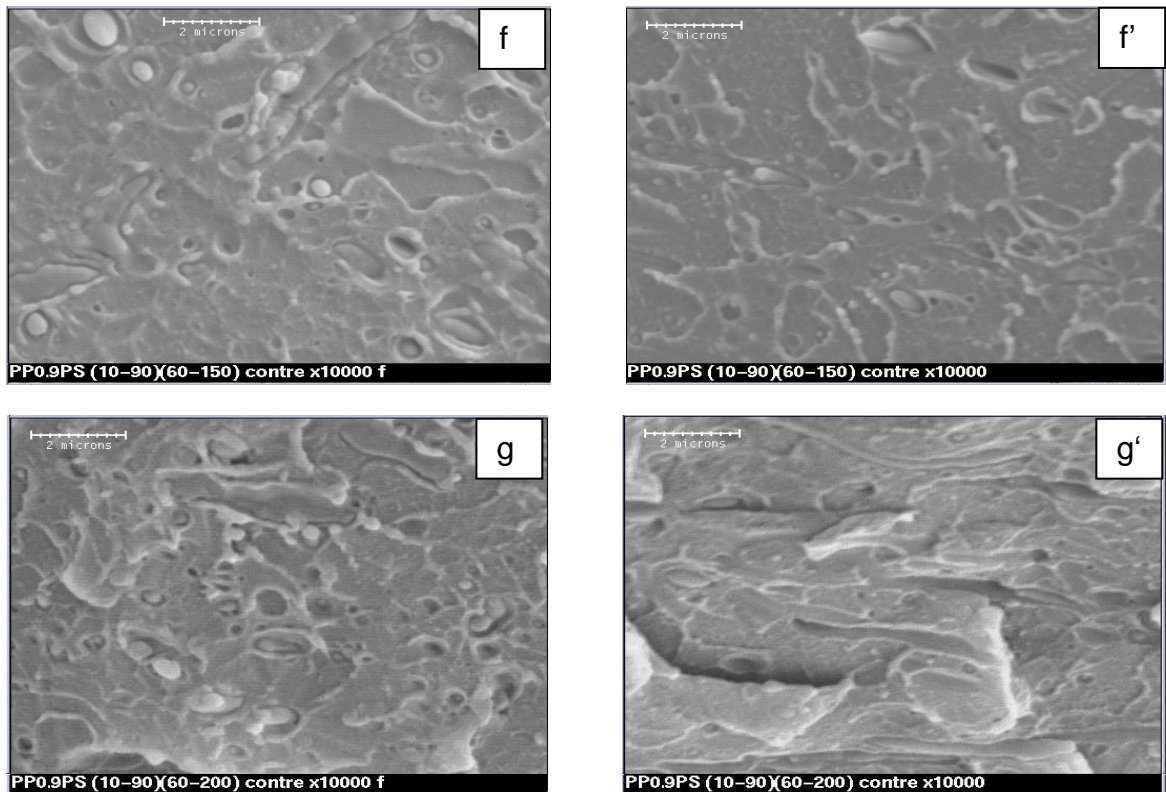


Figure 4.18. Micrographes du mélange PP0.9PS (10-90) subissant un refroidissement dynamique à différentes vitesse de cisaillement (0, 30, 60, 90, 120, 150, 200tr/min) et photographié sur les deux facettes (transversal et longitudinal).

Les micrographes ne sont pas tous présentés avec la même résolution, cela est dû principalement à la taille de la phase dispersée générée par le processus de mélangeage et pour donner une vue générale sur la distribution des tailles de la phase dispersée.

Pour une première remarque, le refroidissement dynamique a permis de diminuer significativement la taille des gouttelettes et des filaments de la phase dispersée. L'analyse des micrographes obtenus sur la facette transversale montre qu'on a effectivement généré deux morphologies différentes (gouttelette et filament). Ce résultat peut être dû principalement à trois paramètres essentiels : le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice ($\eta_r = \eta_d / \eta_m$), la contrainte de cisaillement exercée sur le mélange pendant les opérations du mélangeage et de refroidissement, cette dernière joue un rôle crucial dans le développement de la morphologie à l'intérieur du mélange, pendant la phase de refroidissement du mélange dans l'extrudeuse, la coalescence statique fait augmenter la taille des particules, ce qui est un mauvais signe pour la distribution

cette raison que la taille de la gouttelette ne diminue pas en monotonie avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Par contre, lorsqu'on dépasse un certain taux de cisaillement, on remarque que la taille de la phase dispersée augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement, ce phénomène n'a pas jusqu'à maintenant d'explication précise. Plusieurs chercheurs ont essayé de donner des lois régissant ce phénomène [44], mais vu la complexité de l'écoulement des mélanges et les différents paramètres entrant dans la mise en œuvre des mélanges de polymères, ce phénomène est resté sous étude.

L'ajout du PP à la matrice PS a élevé les paramètres rhéologiques du mélange. L'augmentation de la vitesse de cisaillement en refroidissement dynamique diminue graduellement la viscosité complexe du mélange jusqu'à une limite minimale à 150tr/min, lorsqu'on dépasse cette vitesse de rotation, l'évolution de la viscosité augmente de nouveau. Cette constatation a été révélée dans les mélanges avec refroidissement statique. On remarque une déviation dans la zone terminale sur les courbes de G' du mélange (Figure 4.19). Cela peut être dû principalement à la relaxation de la phase dispersée.

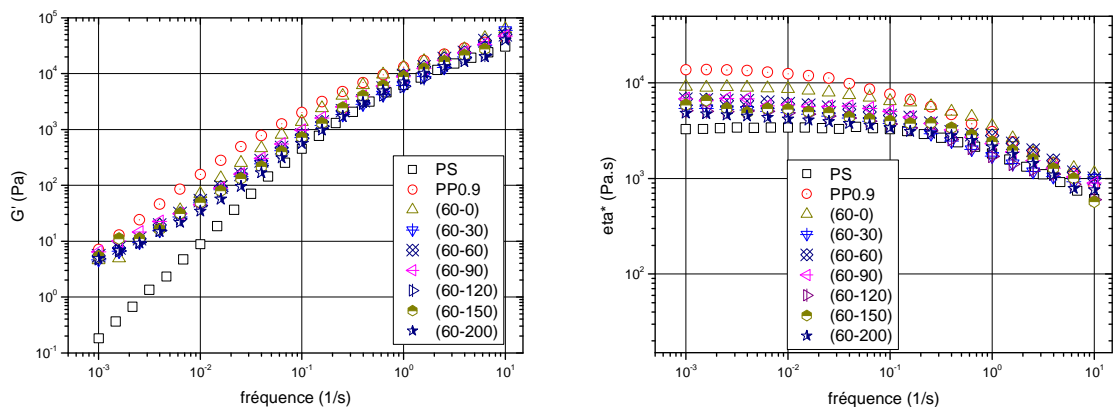


Figure 4.19. Module d'élasticité et de la viscosité complexe des mélanges PP0.9PS (10-90) préparés par cisaillement en refroidissement dynamique à (0, 30, 60, 90, 120, 150 et 200tr/min)

2^{ème} Cas : Rapport de viscosité égal à 1

Dans ce cas, on utilise le PP à indice de fluidité 3 avec la matrice PS. La méthode de préparation des mélanges est la même que le premier cas (refroidissement dynamique).

On remarque sur les micrographes des mélanges PP3/PS (10-90) préparés avec la méthode de refroidissement dynamique (Figure 4.20), que la taille de phase dispersée diminue avec la vitesse de cisaillement (les deux derniers micrographes sont photographiés avec une résolution (x10000) comparés aux autres micrographes avec une résolution (x4000). L'ensemble des micrographes présentent des formes étirées (ellipsoïdes) sauf, le cas du mélange non cisailé (micrographie (60-0)).

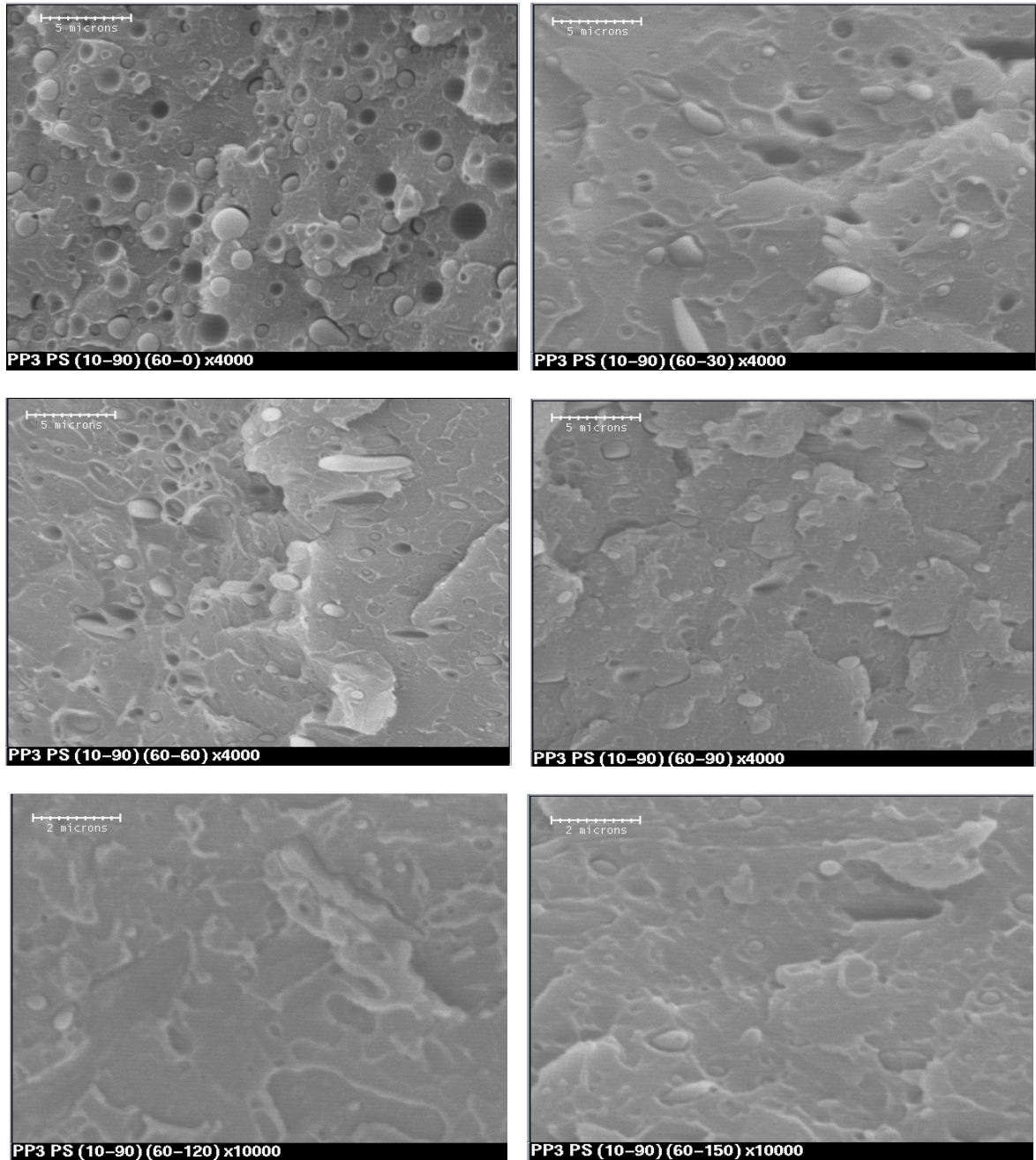


Figure 4.20. Micrographes des mélanges PP3PS (10-90) à différentes vitesses de cisaillement en refroidissement dynamique.

Le traitement des micrographes du mélange PP3PS (10-90) à différentes vitesses de cisaillement a été accompli par le Logiciel **Image J**. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.21, donnant le diamètre moyen en nombre et en poids des mélanges PP3PS (10-90) cisailés à différentes vitesses.

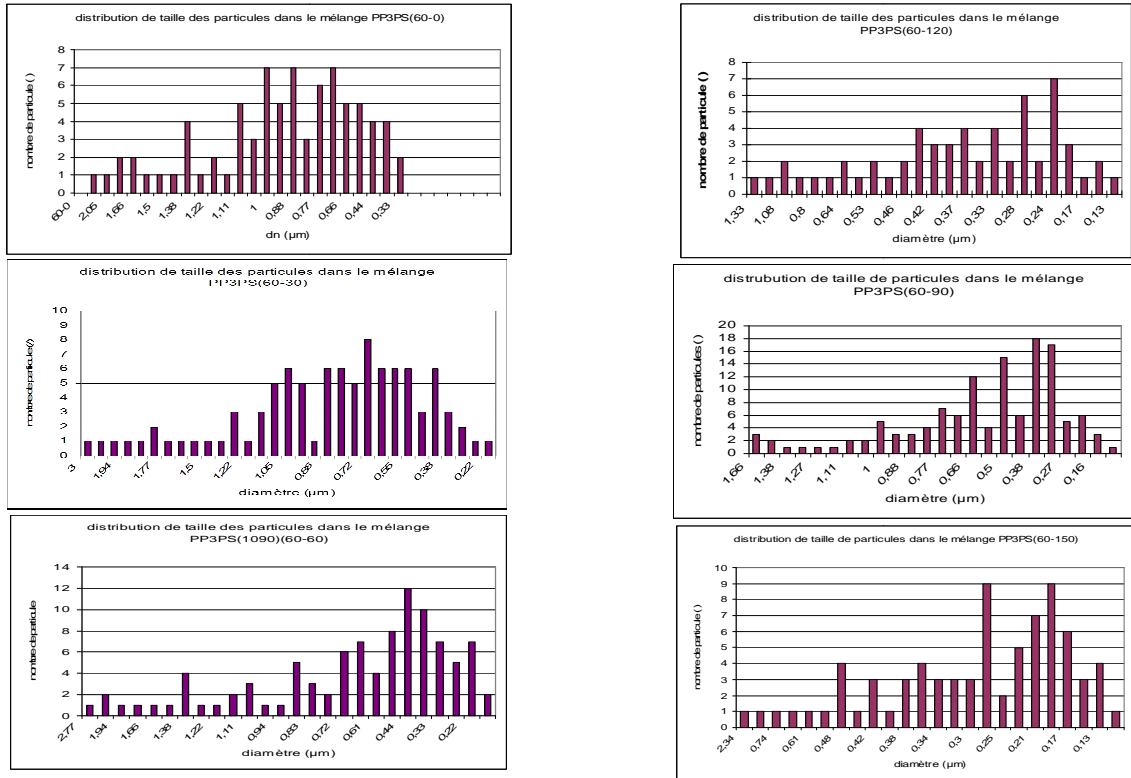


Figure 4.21. Histogrammes de distribution des surfaces des particules (μm^2) du mélange PP3/PS (10-90) en fonction de la vitesse de cisaillement à $T=200^\circ\text{C}$.

D'après la figure 4.21. On remarque que la distribution des tailles des particules diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Le traitement des histogrammes a permis de tracer la valeur du diamètre moyen en nombre et le diamètre moyen en poids en fonction de la vitesse de cisaillement pendant la phase de refroidissement (Figure 4.22). On remarque que la taille des gouttelettes de la phase dispersée diminue graduellement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement à l'intérieur de l'extrudeuse.

La polydispersité est presque constante pour l'ensemble des échantillons de l'ordre de 1.25 en moyenne, ce qui montre une bonne distribution de la taille des gouttelettes de la phase dispersée. La valeur de la taille moyenne des gouttelettes est comprise entre 0.2 et $0.9\mu\text{m}$.

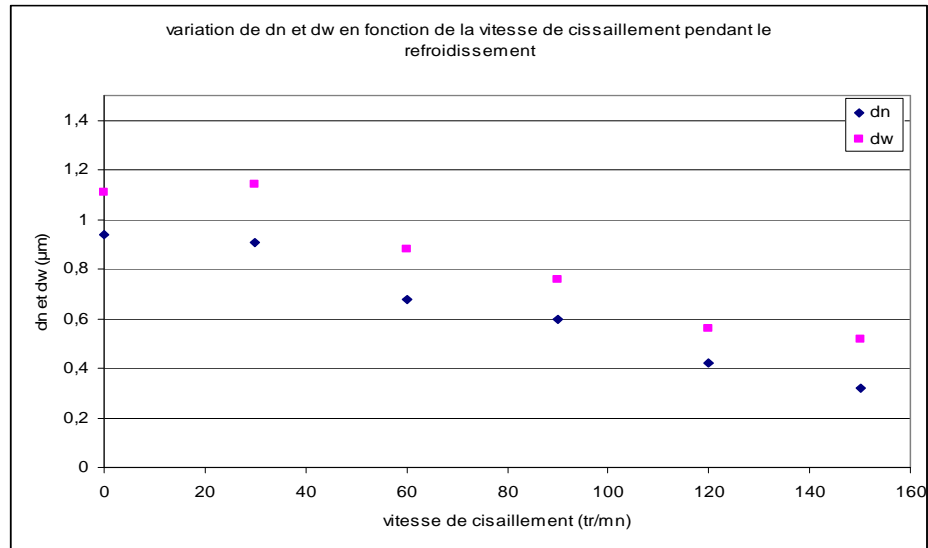


Figure 4.22. Variation de d_n et d_w en fonction de la vitesse de cisaillement en utilisant la procédure de refroidissement dynamique

Les résultats de la rhéologie sont illustrés sur la figure 4.23.

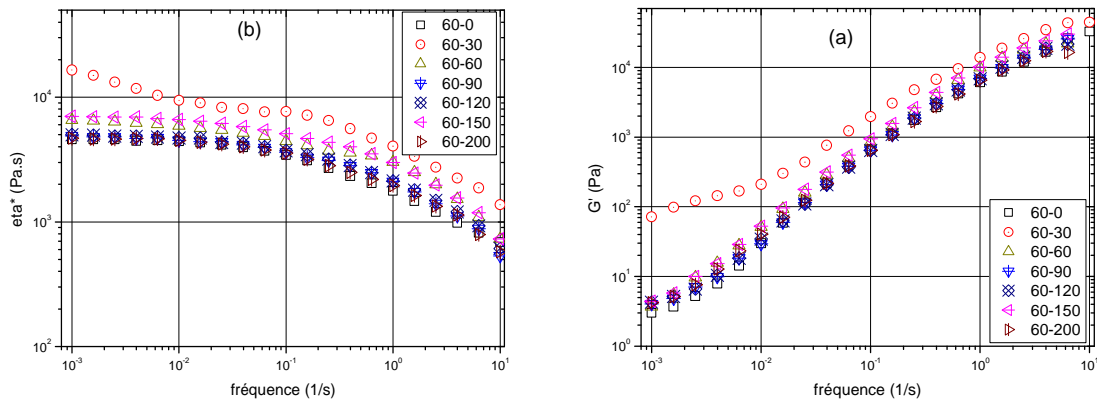


Figure 4.23. Variation du module élastique et de la viscosité complexe en fonction du cisaillement à refroidissement dynamique du mélange PP3PS (10-90).

Les résultats du module élastique des mélanges réalisés sous différentes vitesses de cisaillement sous refroidissement dynamique montrent une faible déviation de l'un à l'autre. L'échantillon préparé à (60-0) montre l'élasticité la plus basse dans la zone terminale. Le cisaillement pendant le refroidissement a amélioré l'élasticité des échantillons. Le mélange (60-30) s'est comporté comme une émulsion de Palierne, où la courbe de l'élasticité présente une forte déviation dans la zone terminale, ce qui peut être expliqué par la relaxation des gouttelettes de la phase dispersée et l'immiscibilité du mélange. Les courbes de la viscosité

complexe montrent une augmentation de la viscosité des échantillons cisailés sous refroidissement par rapport à l'échantillon non cisailé. La viscosité du mélange (60-30) présente une déviation positive dans les basses fréquences. Son comportement peut être traduit par une loi de puissance (rhéofluidifiants).

4.4.5. Dépendance des propriétés viscoélastiques à la température

L'étude de la dépendance température-propriétés viscoélastique du mélange de polymères immiscibles, constitué d'un polymère semi-cristallin et d'un polymère amorphe a montré le rôle important de la température de fusion de la phase dispersée sur les propriétés rhéologiques. La courbe donnant l'évolution de la viscosité complexe (déterminée avec le modèle de Carreau-Yasuda) équation (1-24) en fonction de la température change de pente lorsqu'on dépasse la température de fusion de la phase dispersée (Figure 4.24). Le mélange est préparé avec seulement 10% de polypropylène dans la matrice polystyrène.

Le principe de notre technique est d'intervenir dans la phase finale du processus de préparation des mélanges, en essayant de générer des morphologies les plus fines possibles et de les orienter pendant la phase de refroidissement. Ce handicap est la coalescence, qu'est un phénomène très marquant sur le développement de la phase dispersée dans les mélange de polymères immiscibles [50 et 54-55], la coalescence joue un rôle important sur la taille et la forme de la phase dispersée, afin de remédier à ce problème nous avons procédé comme suit : durant la phase de refroidissement, on exerce un cisaillement sur le mélange jusqu'à la cristallisation de la phase dispensée ($T=140^{\circ}\text{C}$ limite du couple moteur).

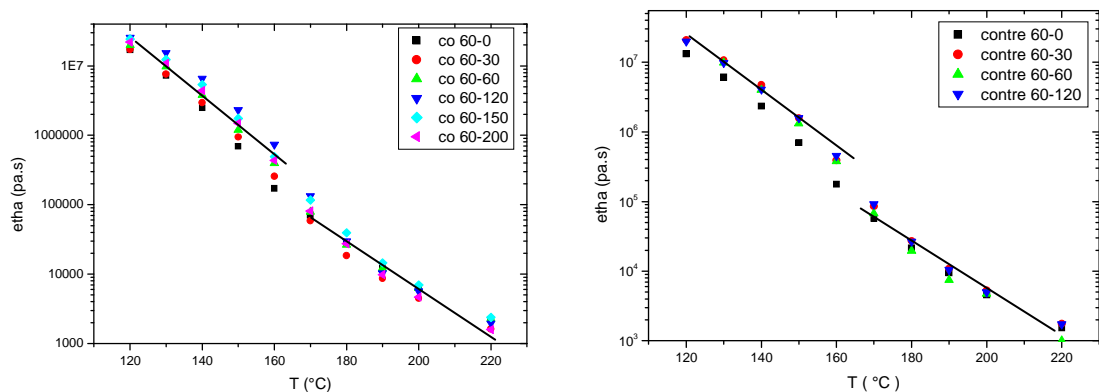


Figure 4.24. Variation de la viscosité à 0.001 1/s en fonction de la température pour des échantillons en cisaillement dynamique en co et contra-rotation

Sur les figures (4.24 a et b), on a présenté la variation de la viscosité en fonction de la température, les valeurs des viscosités sont prises à 0.001 s^{-1} . La figure 4.24-a présente les mélanges préparés en co-rotation et la figure 4.24-b présente les mélanges préparés en contra-rotation. On remarque sur les deux figures que l'allure de la courbe de l'évolution de la viscosité en fonction de la température est la même pour les deux mélanges. La viscosité évolue inversement à la température, la viscosité évolue linéairement avec la température, par contre en deux pentes différentes. Le changement de pente s'est fait à la même température 160°C pour les deux mélanges. D'après les résultats de la DSC, cette température est celle de la fusion de la phase dispersée (PP3). Donc la zone 1 [120°C à 160°C] est une dispersion d'une phase solide dans une phase fondue, par contre dans la zone [170°C à 220°C] les deux phases sont à l'état fondu. Ce phénomène a été déjà remarqué par Lipatov et al. [117] sur un mélange de deux polyéthylènes (HDPE/LDPE) où ils ont montré que la déviation de la courbe donnant la variation de la viscosité en fonction de la température se fait à 155°C . Cette même température présente celle de la fusion de la phase dispersée LDPE.

4.4.6. Influence de la vitesse d'extrusion sur le couple de rotation et la viscosité

Afin d'évaluer l'influence de la vitesse d'extrusion sur le couple de rotation et la viscosité, nos expériences ont été menées sur deux polymères (PP3 et PS) et leurs mélanges à différentes concentrations de la phase dispersée (10, 20 et 30% en poids du PP3). On remarque bien sur la figure 4.25 que les couples enregistrés par les polymères purs sont plus élevés par rapport à ceux des mélanges, cela nous laisse croire que l'ajout du PP3 dans la matrice PS joue un rôle de lubrifiant. On remarque aussi que la concentration de la phase dispersée dans le mélange n'a pas une grande influence sur le mélange. Le couple de rotation varie linéairement avec la vitesse d'extrusion des différents échantillons. Les relations reliant ces deux paramètres sont illustrées sur la figure (4.25).

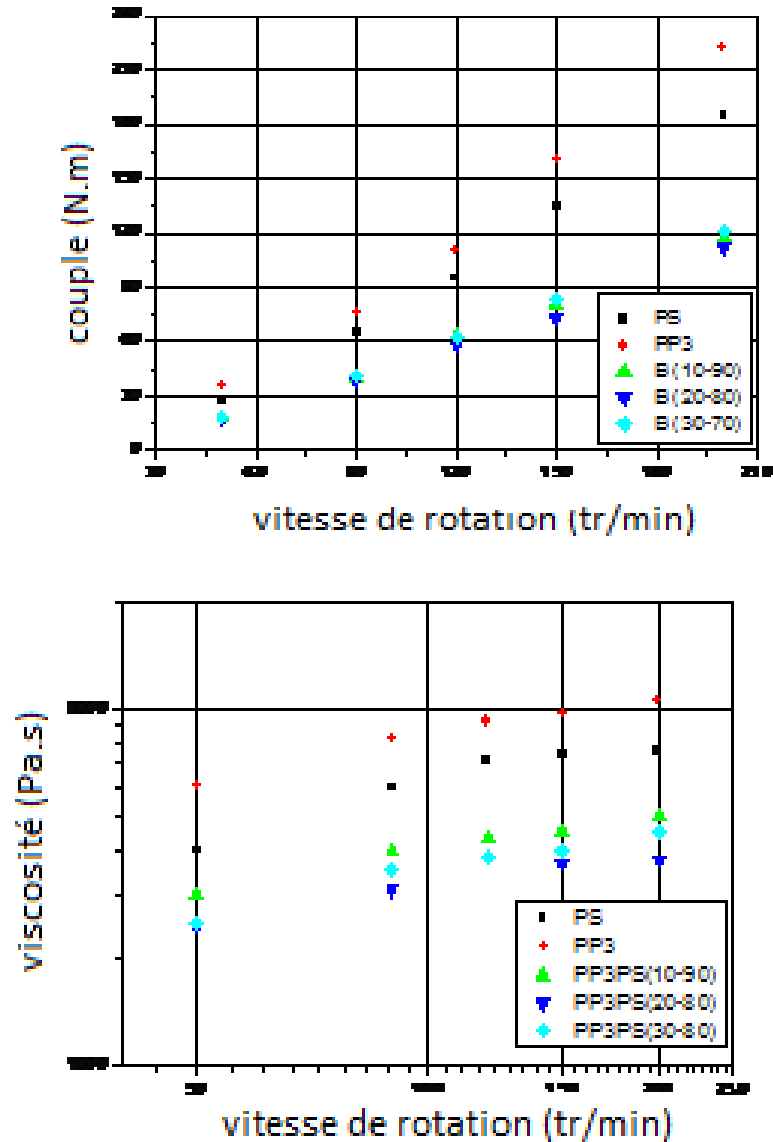


Figure 4.25. Evaluation du couple de cisaillement et de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation.

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation a enregistré le même profil que celle du couple, on remarque aussi que l'ajout du PP3 dans le PS diminue significativement la viscosité des mélanges dans l'extrudeuse cela peut être expliqué par le phénomène de glissement des homopolymères dans les champs de vitesse intense, donc la phase dispersée joue le rôle d'un lubrifiant.

Il faut souligner que l'ensemble des résultats de ce paragraphe sont prélevés directement sur l'extrudeuse.

4.7. Conclusion

La microstructuration est un moyen très efficace pour concentrer différentes propriétés dans un même produit. Comme il a été montré dans la littérature, différentes morphologies peuvent être obtenues dans les mélanges de polymères immiscibles. Ceci est dû à l'instabilité de la phase dispersée et qui dépend de plusieurs facteurs comme la fraction volumique (massique), le rapport de viscosité et l'incompatibilité. Le mélange pris comme modèle est le PP10/PS90 où l'on a essayé à partir de cette composition de générer différentes morphologies possibles. La technique utilisée est le refroidissement dynamique de l'extrudât. Cette technique consiste à jouer sur deux paramètres en même temps (vitesse d'extrusion et température), le but essentiel se résume dans la déformation et l'étirement des gouttelettes de la phase dispersée ainsi la minimisation du phénomène de coalescence. Afin de vérifier l'efficacité de la méthode, on a opté pour la caractérisation des matériaux par, la visualisation en MEB en 2D, et la rhéologie en phase fondue.

Une étude préliminaire a été faite pour le choix du grade de la phase dispersée mise en œuvre avec la matrice, puis une vérification de la reproductibilité des résultats, suivie du choix de la concentration de la phase dispersée (dispersion, minimiser la coalescence).

Le choix du grade de la phase dispersée est fixé sur deux polypropylènes (PP0.9 et PP3), ce qui donne un rapport de viscosité de 4 et 1 respectivement. Afin de vérifier l'efficacité de notre méthode (solidification dynamique), les mélanges ont été préparés par les deux méthodes : solidification statique et dynamique dans les mêmes conditions. La concentration de la phase dispersée dans le mélange joue un rôle important, pour cette raison on a préparé des mélanges à différentes concentrations (10, 20 et 30% en poids) de la phase dispersée. Les résultats montrent que l'augmentation du taux de la phase dispersée dans le mélange augmente la taille de la phase dispersée et de ce fait, elle favorise la coalescence. L'échantillon à 10% de phase dispersée montre des filaments plus longs et très fins et mieux structurés par rapport aux deux autres concentrations. L'ajout du PP dans la matrice PS augmente les propriétés rhéologiques du mélange, à 30% de phase dispersée la viscosité du mélange dépasse la viscosité de deux polymères formant le mélange, cela peut être dû au niveau élevé de l'immiscibilité et qui augmente la sensibilité du mélange aux

fluctuations de la fréquence. Afin d'évaluer l'effet du rapport de viscosité, on a préparé quatre mélanges à différents rapports de viscosité, la morphologie la plus fine est enregistrée pour le mélange à un rapport de viscosité égal à l'unité. Cela est peut être dû à la résistance des gouttelettes pour les mélanges à un rapport de viscosité élevé et au phénomène de glissement des macromolécules pour les mélanges à faible un rapport de viscosité.

L'influence de la vitesse d'extrusion est étudiée en la couplant à la phase de refroidissement (statique ou dynamique) dans l'extrudeuse. On remarque que l'augmentation de la vitesse d'extrusion diminue les paramètres rhéologiques (viscosité et élasticité). Cette évolution a ces limites d'où à une vitesse critique, la viscosité et l'élasticité augmentent. La visualisation par MEB des micrographes extrudés à 200tr/min montre que la taille de la phase dispersée augmente en présence de filaments. La méthode de solidification dynamique génère une taille de phase dispersée plus fine par rapport à la méthode classique. La température est un paramètre à prendre en considération pendant la préparation des mélanges. Nos résultats montrent que la viscosité évolue inversement proportionnelle à la température et cela pour les deux mélanges préparés en co et contra-rotation. Les courbes montrent deux pentes différentes, cela revient à l'état de cristallisation de la phase dispersée.

CHAPITRE 5

L'EFFET DU TAUX DE NANOPARTICULES DE NOIR DE CARBONE SUR LE DEVELOPPEMENT DES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES

5.1. Introduction

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme des nanocomposites. Certaines colorations de peintures sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxydes dans un substrat de silicate amorphe [153]. L'évolution rapide a permis aux industriels un développement conséquent, notamment dans les domaines de haute technologie comme l'automobile, l'aérospatiale, la médecine, l'informatique, l'électronique et les télécommunications qui dépendent de ces nouveaux nanomatériaux.

Parmi les nanomatériaux, les nanocomposites font figure de pionniers. Au-delà des verres anciens ou du noir de carbone, ils ont su trouver aujourd'hui des niches d'applications de plus en plus nombreuses, essentiellement comme matériaux à propriétés structurales. Les nanocharges utilisées comme renforts dans les matrices polymères permettent, à de faibles pourcentages massiques d'améliorer les propriétés mécaniques, thermique et barrière au gaz de nombreux polymères, du fait de leur forte anisotropie et de leur facteur de forme exceptionnel. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins fortement liées à la morphologie des nanocomposites, c'est-à-dire à l'état de dispersion de la charge dans la matrice.

Les mélanges de polymères sont maintenant le champ le plus actif dans la recherche et le développement, cela est dû à leur vaste potentiel de connaissance acquis aujourd'hui par les industriels. De nos jours, on recense une multitude d'applications des émulsions de polymère dans le domaine de l'industrie automobile et de l'électronique. L'amélioration des propriétés mécaniques comme la dureté, est l'une des principales raisons de développement de nouveaux mélanges de thermoplastiques. Le mélangeage du polystyrène (PS) et du polypropylène (PP) avec et sans renfort sont largement étudiés [154-160], noir de carbone [155], argile organique [156-159] et les silices [158,159]. Cependant, peu

d'études sont reportées sur l'effet du taux des nanoparticules de noir de carbone (NC) sur les émulsions du polymère PP/PS.

L'utilisation des nanoparticules comme élément de renforcement dans les polymères est une méthode courante afin d'améliorer les propriétés mécaniques et/ou électriques des nanocomposites. L'amélioration des propriétés de mécanique à la rupture par l'addition de particules peut être obtenue quand une interaction suffisamment forte entre les nanoparticules et la matrice polymère a lieu et lorsque les particules sont bien dispersées dans la matrice [161].

Le noir de carbone (NC) est capable de renforcer les émulsions de polymère, les rendant thermiquement plus stables à des basses fractions de masse. L'inconvénient principal est le taux élevé (15 à 20% en masse) des nanoparticules NC pour atteindre le seuil de percolation. Cette concentration élevée affecte les propriétés mécaniques, processabilité et augmente le prix du produit fini. Al-salah et al. [155] ont utilisé les nanoparticules NC dans le mélange de polymère immiscible PP70PS30 afin de réduire le seuil de percolation.

La cristallisation dans les mélanges de polymères a un intérêt certain, car elle contrôle en partie les propriétés mécaniques du produit fini. Il est démontré que l'intensité du mélangeage et la composition ont un impact significatif sur l'évolution de la cristallisation dans le mélange. Plusieurs chercheurs ont remarqué la présence de la cristallisation fractionnée dans les mélanges de polymères immiscibles, ainsi que la diminution du taux de cristallisation du PP dans le mélange de polymère [162].

Ce chapitre a pour objectif de contribuer à la compréhension des phénomènes régissant les comportements physico-chimiques des nanocomposites. Pour cela, nous avons utilisé un noir de carbone de faible distribution de taille et une émulsion de polymère constituée d'un polystyrène comme matrice et un polypropylène comme phase dispersée.

Le travail va être concentré entièrement sur un mélange ternaire (mélange d'une émulsion formée de deux polymères renforcé par une charge organique). L'étude est menée sur l'effet du NC (nanoparticule) sur les propriétés morphologiques, thermiques et rhéologiques d'une émulsion de mélange de polymère immiscible. Le mélange est une émulsion constituée d'une matrice polystyrène et d'une phase dispersée polypropylène avec et sans charge à différentes quantités de la charge noir de carbone. Le mélange ternaire est

préparé avec la mini-extrudeuse bis-vis. La morphologie des mélanges a été photographiée par le microscope électronique à balayage (MEB) et les propriétés thermo-rhéologiques par l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et un rhéomètre dynamique analyser (RDA II) respectivement. La stabilité du mélange ternaire a été étudiée par thermogravimétrie et l'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG).

5.2. Rappels sur les composites

Un matériau composite est une association de matériaux différents par leur nature chimique et par leurs propriétés, dans le but d'améliorer ses performances en termes de facilité de mise en œuvre, de résistances physiques, mécaniques et chimiques. On désigne sous le terme de matrice, la phase continue qui est souvent un polymère thermodurcissable ou thermoplastique (TD ou TP). Elle a pour but de lier les renforts, d'assurer leur protection contre les attaques chimiques, et le bon transfert des contraintes sur les renforts. Le terme renfort est utilisé pour désigner la phase discontinue qui apporte les propriétés mécaniques aux composites, le terme de charge étant alors plutôt réservé aux composés n'ayant pas d'interaction moléculaire fortes avec la matrice.

Les avantages des matériaux composites généralement décrits par rapport aux matériaux traditionnels sont :

- adaptation du matériau à sa fonction,
- optimisation sur le poids et les contraintes,
- obtention de performances nouvelles, sous sollicitations mécaniques spécifiques (impact, fatigue, allègement sans perte de propriétés),
- abaissement des coûts, directs (fabrication) et indirects (durée de vie).

Depuis de nombreuses années, l'incorporation d'une phase dure est le principal moyen d'augmenter la rigidité des polymères. A ce titre, de nombreux types de matériaux sont employés en tant que renforts conventionnels, au premier rang desquels on retrouve le talc, le carbonate de calcium ou bien encore les fibres de verre. L'augmentation des interactions polymères particules est la principale idée ayant conduit à l'incorporation de particules nanométriques. Celles-ci peuvent effectivement présenter une très grande surface utilisées pour l'élaboration des nanocomposites sont le noir de carbone.

5.3. Etude expérimentale

5.3.1. Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans ce chapitre, sont des produits commerciaux de différents grades. La matrice utilisée est le polystyrène (PS) standard fourni par la société styrol. Il est caractérisé par la masse molaire en nombre et en poids ($\overline{M}_W = 215160 \text{ g/mol}$ et $\overline{M}_n = 91310 \text{ g/mol}$) respectivement avec un coefficient de polymolécularité de l'ordre de $I_p = 2.35$ déterminé par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Le polypropylène (PP 100-GA01) est un polypropylène isotactique fourni par la société INEOS (France) sous forme de granulés. Son indice de fluidité est de 0,9g/10min. sa masse volumique est égale à 905 kg/m^3 . La température de fusion du polypropylène est de 165°C et sa température de transition vitreuse (T_g) est de 10°C .

Le noir de carbone (NC) utilisé dans notre étude est le Vulcan3 N330 ($100 \text{ cm}^3/100\text{g}$) avec une distribution de taille des nanoparticules entre 20-30 nm (Annexe 6).

5.3.2. Méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites

5.3.2.1. Préparation des nanocomposites

Les échantillons de 5g de masse ont été préparés par une mini-extrudeuse baxis en co-rotation de type Thermo Haake. Avant de procéder à l'extrusion, les matériaux PS, PP et NC ont été séchés à 80°C pendant 12 h. L'ensemble des mélanges ont été préparés avec le même protocole, la température d'extrusion est fixée à 200°C avec une vitesse d'extrusion de 60tr/min. L'extrudât est récupéré après 10min d'extrusion et une phase de refroidissement d'une demi heure, afin d'étudier l'effet du NC sur l'ensemble des propriétés du mélange. Les mélanges préparés sont représentés sur le Tableau 5.1.

Tableau 5.1. Composition des mélanges et leurs identifiants

Identifiant	Polystyrène (% en poids)	Polypropylène (% en poids)	Noir de carbone (% en poids)
B0	90	10	0
B1	89	10	1
B2	88	10	2
B3	87	10	3
B4	86	10	4
B5	85	10	5
B10	80	10	10

5.3.2.2. Microscopie électronique à balayage

Afin d'accéder à l'étude de l'influence du taux de NC sur la morphologie de l'émulsion PP/PS, on a utilisé le microscope électronique à balayage (Hitachi S-3340) opérant à 15kv de voltage d'accélération (Annexe 3). Avant de procéder à la détection de la microscopie, les échantillons ont été cryofracturés dans l'azote liquide puis métallisés avec une couche de (3 à 5nm) d'un alliage Or/Pd. La taille moyenne des particules de la phase dispersée a été mesurée en utilisant le logiciel (**Image J**). Une moyenne de 150 à 300 particules par mélange a été examinée.

5.3.2.3. Balayage en calorimétrie différentielle

Le comportement thermique a été examiné par une DSC Q100 de (TA Instruments USA) (Annexe 4), avec des échantillons de 5mg en poids dans une capsule ouverte en aluminium sous flux d'azote. Le protocole d'investigation est le même, un saut de température jusqu'à 200°C suivi d'un isotherme de 10min, puis un refroidissement de 10°C/min jusqu'à une température de 10°C. Après un isotherme d'une minute on procède à une élévation de température de 10°C/min jusqu'à 200°C.

5.3.2.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été exécutée en utilisant un appareil TA Instruments (USA), modèle Q500 sous une atmosphère d'azote ou d'Oxygène

avec un débit de 50ml/min (Annexe 4). Les nanocomposites sont chauffés de la température ambiante à 1000°C, en utilisant la méthode dynamique à haute résolution (High Resolution dynamic method) avec une vitesse de chauffe de 50°C/min sous atmosphère d'azote.

5.3.2.5. Mesures rhéologiques

La caractérisation rhéologique de l'émulsion et des nanocomposites ont été déterminé à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation contrôlée de type RDA II (Annexe 5). La géométrie utilisée est de forme plan-plan. Les échantillons de diamètre 25mm et d'une épaisseur de 1.5mm ont été préparés sous une presse de type Carven à 230°C et 10min. Les propriétés rhéologiques (module élastique, viscosité complexe) dans la zone de viscoélasticité linéaire ont été mesurées sous une plage de fréquence de 0.01 à 100rad/s et un taux de déformation qui varie suivant la zone linéaire de l'échantillon entre 2 à 10%.

5.4. Résultats et discussions

Cette étude est consacrée spécifiquement à l'influence de la concentration des nanoparticules de NC sur les propriétés morpho-rhéologiques et thermiques des nanocomposites. Cela a été accompli en utilisant le NC N330 comme nanocharge à différentes concentrations dans l'émulsion PP0.9/PS (10-90).

5.4.1. Influence de la concentration en NC sur la morphologie

Afin de rechercher le rôle des nanoparticules de NC sur la morphologie du mélange de polymère, on a réalisé quelques images sur le microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographes de la figure 5.1 montrent quatre échantillons à différents taux de NC (B0, B1, B4 et B10). Comme il est évident sur la figure 5.1-a, montrant la surface cryofracturée du mélange PP10/PS90 sans noir de carbone, la phase PP est formée par des nodules de différentes tailles dispersées dans la matrice PS, indiquant l'immiscibilité de ce type de mélange. Ces observations ont été déjà révélées par d'autres chercheurs [155, 156, 157]. Les empreintes des particules PP qui sont restés sur la surface de la matrice PS pendant la cryofracturation montre une faible adhésion entre les deux phases du mélange. Ce phénomène est très prononcé dans les micrographes chargés avec le NC. Les micrographes (b, c et d) présentent les mélanges chargés avec 1, 4 et

10% en masse de NC, la taille moyenne de la phase dispersée est présentée sur les micrographes de la figure 5.1-d. D'après cette figure, on peut noter qu'à faible quantité de NC, on observe une faible diminution de la taille moyenne de la phase dispersée, par contre lorsque la quantité de renfort (NC) augmente, une diminution significative est enregistrée de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux [164]. L'incorporation des nanoparticules de NC dans le mélange PP/PS augmente la friction à l'interface entre les deux phases PP et PS, cette friction augmente avec l'augmentation du taux de NC dans le nanocomposite. Wang et al. [165] ont reporté la diminution de la taille moyenne dans le mélange PP/PS durant l'addition des nanoparticules d'argile, ils ont attribué cette diminution à la présence des deux chaînes de polymères immiscibles peut être coexister entre les plaquettes intercalées de l'argile jouant le rôle d'un greffant.

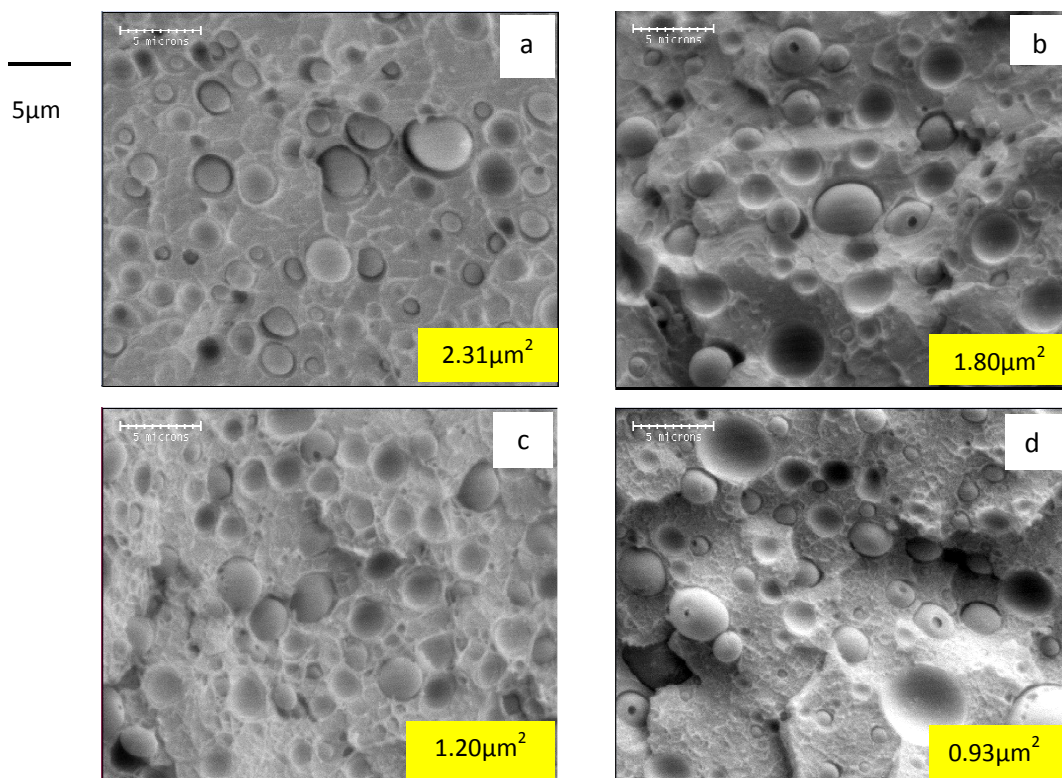


Figure 5.1. Micrographes MEB des échantillons B0, B1, B4 et B10

L'ajout de NC dans un système PS/EPDM induit une réduction de la taille des nodules de PS de 5 μm à 0.2-0.5 μm [166]. Dans un mélange PS/PMMA, le NC se situe à l'interface et stabilise les morphologies (il évite les phénomènes de

coalescence lors de recuits). De même, une baisse du pourcentage de NC nécessaire pour atteindre le seuil de percolation a été observée par Guebbels et al. [167].

5.4.2. Propriétés thermiques des nanocomposites

L'effet du taux de NC sur les propriétés thermiques des nanocomposites a été analysé par DSC. Les figures 5.2-a et 5.2-b montrent les thermogrammes non isothermes de PP, PS et les mélanges PP/PS/NC. La figure 5.2-a montre les mesures de DSC pendant la phase de refroidissement. On remarque que la température de cristallisation du mélange est très influencée par l'addition du PP dans la matrice PS, d'où une multitude de petits pics qui s'est produite sur la courbe de cristallisation. Cela peut être dû à la présence d'un grand nombre de petites cristallites dans le mélange. On remarque sur la figure interne dans (5.2-a) un faible exotherme à 110°C, qui parfois, se réfère à la cristallisation fractionnée [168]. Ce phénomène se produit souvent dans les mélanges de polymères immiscibles lorsque le polymère cristallisable existe en tant que phase dispersée et formée par des gouttelettes de différentes tailles [169].

L'exotherme principale du PP pur apparaît dans le matériau aux environs de 107°C, elle est représentée par le premier pic. Cependant, l'ajout de nanoparticules NC décale le pic principal de cristallisation du PP vers les hautes températures au alentour de 114°C (Tableau 5.2). Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Turi et al. [170] où ils ont observé dans un polypropylène (iPP) une température de cristallisation plus élevée et une diminution de la taille des sphérolites en présence d'agents inorganiques. Cette diminution améliore les propriétés mécaniques et thermiques des polymères formés (la cohésion à l'interface entre les sphérolites régit les propriétés mécaniques). Lorsque le taux de NC incorporé dépasse les 4% en masse, le second exotherme de cristallisation apparaît aux environs de 69°C au dessous de la température de transition vitreuse du PS. Le pourcentage de cristallinité est resté constant presque pour l'ensemble des nanocomposites, sauf avec des taux élevés de NC. À 10% de masse de NC, on remarque une augmentation significative du taux de cristallisation. Le comportement de cristallisation dans le mélange PS/PP est influencé par la taille de la phase dispersée et cela lorsque le PP est dispersée dans la matrice PS. Par conséquent, la modification du mécanisme de nucléation hétérogène change pour des tailles de la phase dispersée PP critique (1-2 μ m) [171]. L'augmentation du

taux de cristallinité dans les nanocomposites est due principalement à la nucléation sur le volume des gouttelettes PP à travers les nanoparticules NC.

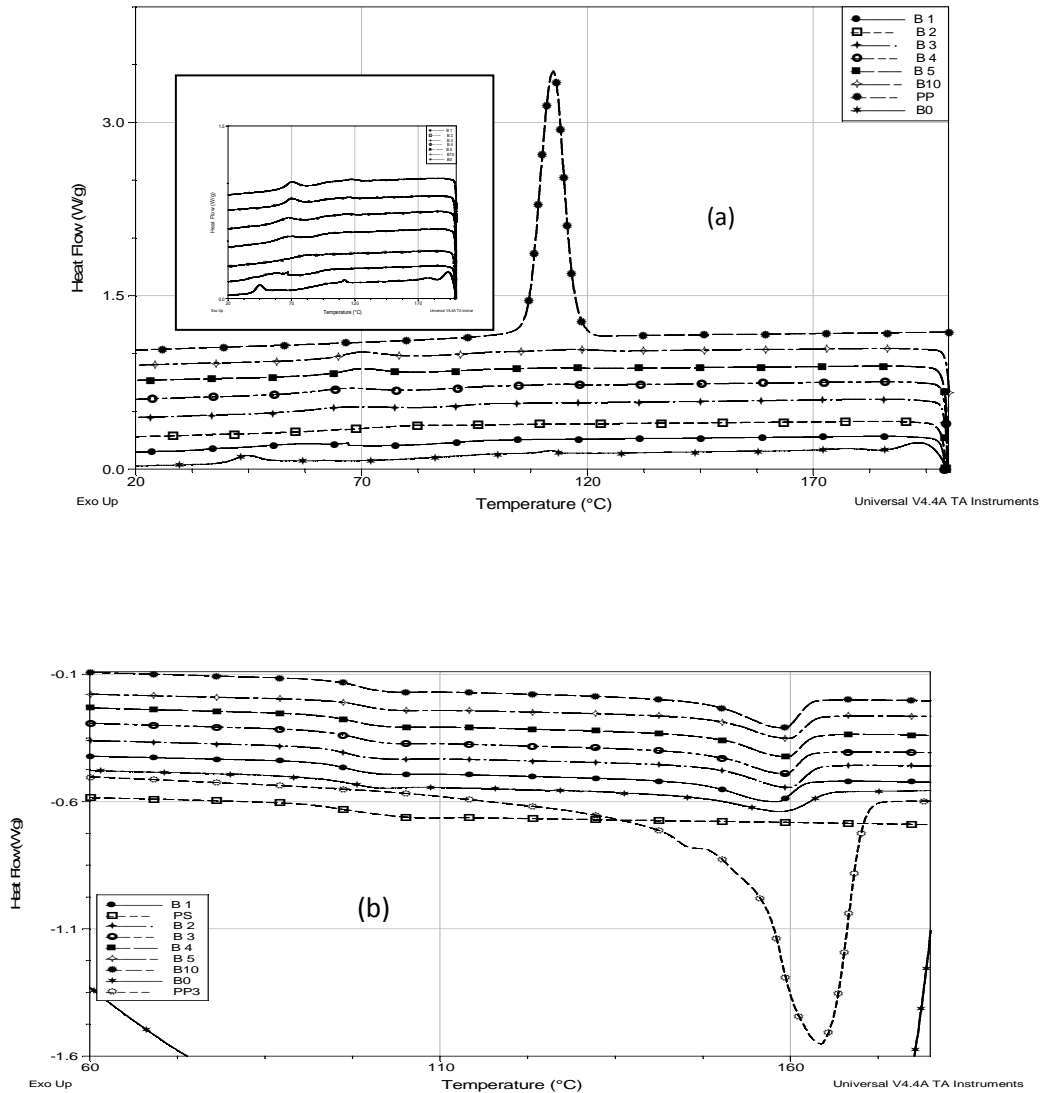


Figure 5.2. Thermogrammes DSC (a) pendant le refroidissement (b) pendant le chauffage des matériaux PP, PS, le mélange PS/PP et les nanocomposites avec différents taux de noir de carbone.

L'analyse des thermogrammes DSC est résumée sur le tableau 5.2. La température de transition vitreuse du PS est décalée vers les hautes valeurs, aux alentours de 98°C dans l'ensemble des nanocomposites. Le taux de NC influence peu la température de fusion de la phase dispersée. Par contre, elle est un peu décalée vers les basses températures.

Tableau 5.2. Températures de cristallisation, fusion et de transition vitreuse des homopolymères, mélange et les nanocomposites

Echantillon	premier pic T_{c1} (°C)	Second pic T_{c2} (°C)	T_f (°C)	T_g (°C)	Crystallinity X (%)
PS	-	-	-	96.2	-
PP	107.0	-	164.2	-	35.3
B0	110.0	58.4 - 45.0	158.1	98.6	26.9
B1	98.1	66.9	158.0	98.1	21.1
B2	109.6	80.6	159.8	96.4	21.3
B3	99.9	66.7	159.1	97.9	21.7
B4	113.8	66.6	159.3	97.5	23.7
B5	114.2	69.4	159.6	98.8	23.0
B10	115.8	69.3	159.0	98.8	28.1

5.4.3. Mesures rhéologiques

L'étude du comportement rhéologique des nanocomposites a mis en évidence les principaux phénomènes responsables de l'apparition d'une élasticité élevée des échantillons, la dispersion et l'association des particules étant les clefs de ce phénomène. Cependant dans les composites, les interactions entre les charges et la matrice polymère sont souvent à l'origine de comportements rhéologiques particuliers. Grâce à la large gamme de tests qu'offre la rhéologie, on s'intéresse dans ce chapitre aux comportements rhéologiques particuliers que peuvent présenter les nanocomposites. Nous tenterons de mettre en évidence le rôle prédominant des interactions polymère/charge.

Le comportement rhéologique des mélanges de polymère est généralement très complexe dans les mélanges de polymères immiscibles, où les propriétés rhéologiques dépendent fortement de la composition et des propriétés viscoélastiques des composants du mélange. Ces difficultés augmentent lorsque des structures solides (renforts) sont ajoutées à un mélange forme émulsion. Afin d'explorer la formation de réseau ainsi que la microstructure des nanocomposites, des tests de balayage dynamique en fréquence ont été réalisés dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les modules élastique et visqueux ainsi que la viscosité complexe du mélange PS/PP avec et sans différentes quantités de NC en fonction

de la fréquence ont été mesuré à 200°C, et sont présentés sur les figures 5.3.a, 5.3.b et 5.3.c respectivement.

Le module élastique dynamique (G') est très sensible à la mesure de la microstructure développée pendant la phase de mise en œuvre. Les valeurs de (G') pour l'ensemble des échantillons augmentent avec l'augmentation de la fréquence (ω) ce qu'est évident (Figure 5.3). De plus, le module d'élasticité augmente graduellement avec l'augmentation du taux de NC dans les nanocomposites. Lorsque cette concentration atteint une valeur de 4% en masse de NC dans le matériau nanocomposite, un faible second plateau sur G' est apparu aux faibles fréquences. Ce plateau devient très visible lorsque cette valeur atteint les 10% en masse de NC. Dans le même contexte, à hautes fréquences, l'ordre de grandeur des modules de perte et de conservation des différents nanocomposites est le même. Ce qui montre qu'à haute fréquence, le taux des NC n'influe pas sur le comportement rhéologique des nanocomposites. L'augmentation significative de (G') dans la zone terminale est liée à une structure plus élastique qui s'est installée après que la NC atteint une concentration critique, d'où le mouvement des molécules peut être inhibé par une caractéristique structurelle dans les mélanges de polymères immiscibles et la formation de réseau de nanoparticule dans les nanocomposites [172, 173]. La valeur du module élastique de l'échantillon B10 dans la zone terminale est supérieure d'une décade comparativement à l'échantillon B0. En outre, on peut déduire de la figure 5.3-c que la viscosité complexe de l'ensemble des échantillons diminue avec l'augmentation de la fréquence. Le mélange et les nanocomposites montrent un comportement viscoélastique dans la zone de haute fréquence et un comportement Newtonien dans la zone terminale, excepté pour les nanocomposites comportant une concentration de NC dépassant les 4% en masse. Ces systèmes présentent un comportement viscoélastique même à basse fréquence. L'amélioration de la viscosité complexe avec la concentration du NC dans les nanocomposites peut être attribuée à l'interaction et la dispersion des nanoparticules NC dans le système fournissant une résistance à l'écoulement et à la déformation du polymère à l'état fondu. En outre, l'effet des nanoparticules du NC sur le système est très prononcé particulièrement dans la zone terminale, par contre cet effet de moins en moins visible en augmentant la fréquence, cela peut être sans doute en raison du comportement rhéofluidifiant.

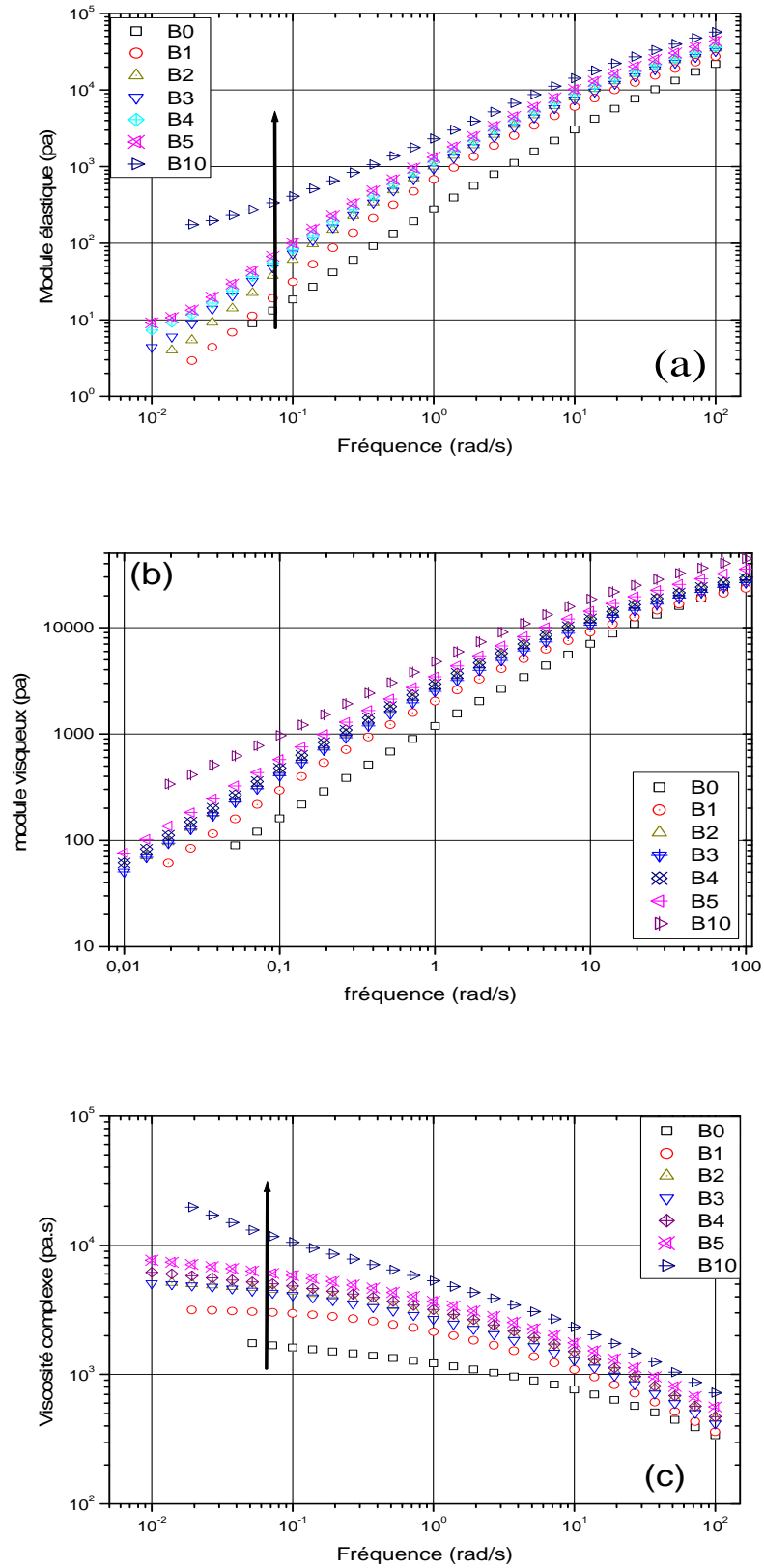


Figure 5.3. Evolution du module de conservation G' (a), de perte G'' (b) et η^* (c) en fonction de la fréquence à 200°C, pour différentes concentrations en noir de carbone.

A partir des propriétés rhéologiques, on a montré que l'ajout des nanoparticules NC renforce significativement le mélange. Cet effet a été observé pour l'ensemble des mélanges comparativement au mélange de polymère (B0), cela est très visible dans la zone terminale. D'autre part, on suppose que les nanoparticules NC sont dispersées à l'interface entre la phase dispersée PP et la matrice PS et forme un réseau percolant en dépassant les 4% en masse de NC.

5.4.4. Stabilité thermique des nanocomposites

La dégradation thermique des nanocomposites a été évaluée par analyse thermogravimétrique. La figure 5.4 montre les thermogrammes TGA et la DTG des homopolymères et les nanocomposites avec différentes concentrations de NC réalisées sous une atmosphère d'azote. L'analyse de ces résultats est illustrée sur le Tableau 5.3. On remarque que le PP est plus stable que le PS. Les courbes de thermogravimétrie des nanocomposites PS/PP/NC montrent essentiellement le même profil comparativement à la matrice PS. A faible quantité de NC, on remarque une faible augmentation de la stabilité du nanocomposite par rapport à la matrice PS. Par contre, lorsque cette concentration en NC dépasse les 4% en masse, une amélioration significative de la stabilité est enregistrée, cela peut être dû à l'augmentation de l'énergie d'activation effective durant le processus de dégradation [174]. L'amélioration de la stabilité en fonction du taux de carbone dans les nanocomposites est peut due au fait que les nanoparticules NC diminuent la mobilité des molécules dans le mélange PS/PP. Par ailleurs, on remarque que les homopolymères se sont dégradés sans laisser de résidu. Par contre, lors de la dégradation les nanocomposites laissent un résidu, ce pourcentage de résidu est proportionnelle à la quantité du NC dans les nanocomposites (Tableau 5.3). Une anomalie est détectée dans l'échantillon B1 et qui se dégrade avant la dégradation de la matrice PS. Cela peut être attribué aux différentes opérations subsistent par l'échantillon (extrusion et moulage).

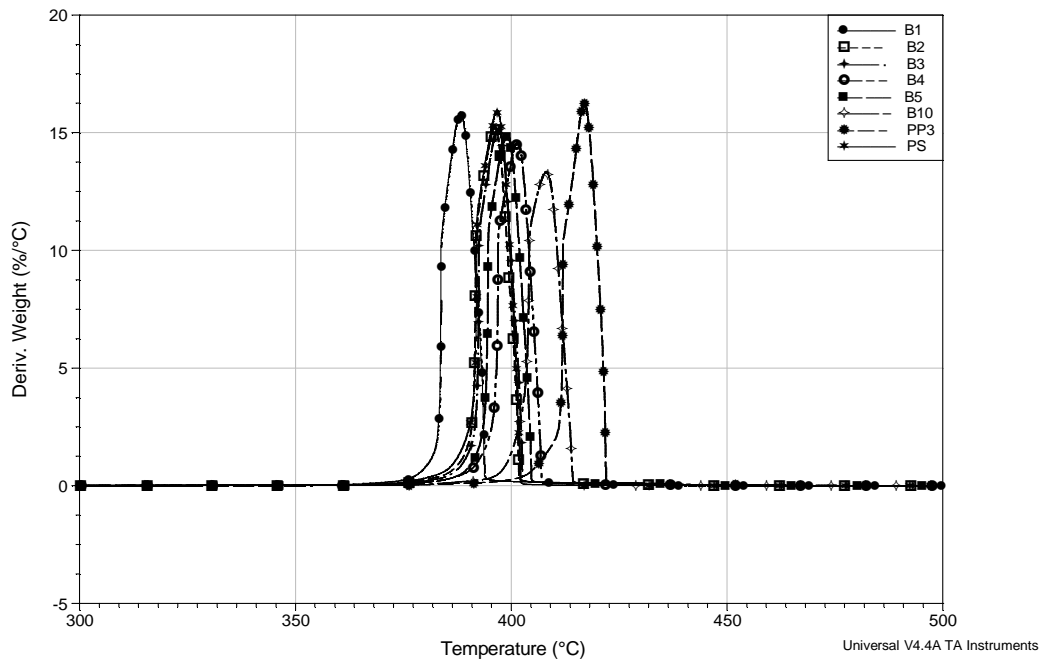
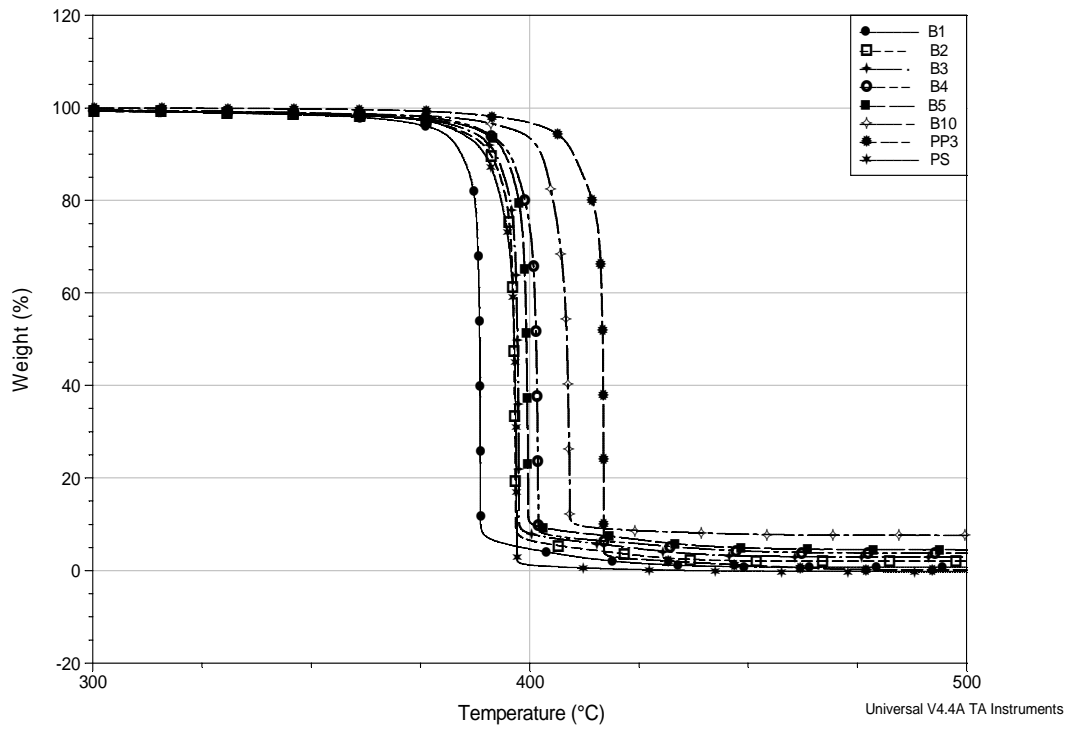


Figure 5.4. Thermogrammes ATG et DTG des polymères purs et des nanocomposites sous atmosphère d'azote

Tableau 5.3. Températures maximales de dégradation et résidus des nanocomposites et des homopolymères

échantillons	T _{max} (Deriv. masse (%/°C))	Residue à 600°C
PS	396	0
PP	426	0
B1	388	0.7
B2	396	1.9
B3	397	2.9
B4	399	3.8
B5	401	4.5
B10	406	7.55

5.5. Conclusion

L'effet des nanoparticules de noir de carbone sur la morphologie, la cristallisation et la rhéologie d'un mélange de polymère PS/PP a été recherché. Une réduction significative de la taille des gouttelettes PP a été observée en présence du NC. L'augmentation du taux de NC dans l'émulsion PS/PP diminue la taille des gouttelettes dans les nanocomposites, cela est peut être due à l'augmentation de l'action de friction et la suppression de la coalescence par la formation du réseau NC. La cristallisation fractionnée est reliée à la taille de la phase dispersée (PP) développée dans le mélange PS/PP. L'ajout du noir de carbone dans les mélanges de polymère augmente le pourcentage de la cristallinité dans les nanocomposites. Les thermogrammes DSC ont montré que la température de fusion des nanocomposites est plus faible que celle du PP pur. Les résultats de la thermogravimétrie ont montré que l'ajout des nanoparticules NC dans le mélange polymère a un impact significatif sur la stabilité des nanocomposites. La stabilité augmente avec l'augmentation du taux de NC dans le mélange. La stabilité des nanocomposites reste bornée par les deux polymères formant le mélange. La dégradation des nanocomposites laisse un résidu, ce résidu est proportionnel à la concentration des NC dans le mélange. L'ajout de NC augmente simultanément les modules de conservation et de perte ainsi que la

viscosité complexe. Les mesures rhéologiques montrent que la formation de seuil de percolation est atteinte à partir de 4% en masse de NC dans le nanocomposite.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était de contribuer à la micro et nano-structuration des mélanges de polymères immiscibles. Ce travail est divisé en trois grandes parties :

- La première partie avait pour objectif de montrer le nombre important des paramètres qui régissent l'évolution de la morphologie dans un mélange de polymères immiscibles, ainsi que l'inter-relation qui existe entre les propriétés rhéologiques et la microstructure des mélanges et son influence sur les propriétés thermiques.
- La deuxième partie s'est focalisée sur l'évolution de la morphologie d'une émulsion, suivant un protocole expérimental très rigoureux. Le refroidissement dynamique et la détection de la morphologie en 2D donne des informations précieuses sur les microstructures générées pendant l'extrusion.
- La troisième partie est consacrée complètement à un mélange ternaire (PP/PS/NC). La dispersion des nanocharges NC dans une émulsion est une méthode très convoitée ces dernières années. La complexité réside dans le positionnement de la charge (dans la matrice ou dans la phase dispersée), et cela pour atteindre le seuil de percolation.

La première partie de ce travail a ciblé un couple de polymères immiscibles très convoité dans la recherche, ainsi que la détermination des conditions de mise en œuvre. L'étude a montré la complexité de la mise en œuvre de ce type de mélange sous certaines conditions.

Les conditions expérimentales et les principaux résultats de ce travail sont rappelés ci-dessous :

Nous avons choisi de travailler sur un système composé d'une matrice de polymère amorphe (PC) et d'une phase dispersée de polymère semi cristallin (PP), ces deux polymères sont très utilisés dans l'industrie plastique, mais le mélange de ces deux polymères pose énormément de problèmes.

Les résultats de l'influence de la composition du mélange sur les propriétés morphologique, rhéologique et thermique sont exposés sur le manuscrit. Le mélange est réalisé sur une mini extrudeuse sous 200°C et 50tr/mn pendant 10min. Ces conditions sont optimisées afin de minimiser la dégradation des deux

polymères (température et taux de cisaillement). Le couplage des techniques d'investigation permet de mieux situer les problèmes de mélangeage. La morphologie des mélanges à différentes concentrations de phase dispersée montre deux grandes familles :

- A faible concentration : phase nodulaire ou fibrillaire dispersée dans la matrice.
- A forte concentration : la cocontinuité s'installe entre les deux phases.

La taille de la phase dispersée augmente en exponentiel avec sa concentration. La taille des nodules du PC est plus grande comparativement à ceux du PP dans la matrice PC. L'évolution de la microstructure dans les systèmes co-continus est très influencée par la température d'extrusion. Les résultats rhéologiques montrent que le mélange PP/PC présente différents comportements : négative deviation blend (NDB), positive deviation blend (PDB) et une loi d'additivité logarithmique. L'ajout du PC dans le mélange augmente significativement les paramètres rhéologiques.

Le taux de cisaillement sur le mélange est évalué par la présentation cole-cole. L'augmentation du taux de cisaillement diminue les temps de relaxation et la viscosité Newtonienne du mélange. Des informations complémentaires sur la cocontinuité dans ce type de mélange ont été déduites en utilisant la méthode gravimétrique, qui montre que la température d'extrusion est un paramètre capital pour le développement de la morphologie in situ.

Les thermogrammes (DSC) montrent que la cristallinité du mélange évolue linéairement avec le taux du PP dans le matériau. La thermogravimétrie est une méthode largement utilisée pour détecter la stabilité des polymères. Nos résultats montrent l'existence de deux types de comportements de dégradation. La dégradation des émulsions (taux de phase dispersée inférieur à 30% en masse) se fait en une seule étape, par contre dans la zone de cocontinuité, les thermogrammes présentent un épaulement donc une dégradation par palier. Ce qui montre l'immiscibilité totale entre ces deux polymères.

Dans l'étude de la structuration des mélanges de polymères, sous les conditions de mise en œuvre, nous avons montré que le paramètre majeur à prendre en compte est la différence entre les températures de transition et de fusion du couple polymère. Le mélange modèle que nous avons choisi est le PS

comme matrice (amorphe) et le PP comme phase dispersée (semi cristallin). Une étude préliminaire a été réalisée pour le choix de l'émulsion à mettre en œuvre pour atteindre ce but. Le PP10PS90 est la formule la plus répandue, cela nous permet de minimiser la coalescence (phénomène indésirable). La stratégie adoptée est la préparation du même mélange avec :

- la méthode classique : le mélange est préparé sous différentes vitesses de cisaillement sous les conditions (200°C et 10min), suivi d'une phase de refroidissement à l'intérieur de l'extrudeuse.
- la nouvelle méthode : le mélange est préparé sous les conditions (60tr/min, 200°C et 10min), suivi d'une opération de refroidissement dynamique à différentes vitesses de cisaillement.

Les résultats de la morphologie montrent une baisse sensible de la taille de la phase dispersée. Dans certains cas, cette baisse atteint (10 fois). L'augmentation du cisaillement diminue la taille de la gouttelette, jusqu'à 150tr/min, puis la taille commence à augmenter de nouveau. Les paramètres rhéologiques sont inversement proportionnels avec la vitesse de cisaillement, jusqu'à 150°C, puis augmentent avec la vitesse de cisaillement. Cette anomalie a été révélée par d'autres chercheurs, cela est dû peut être à la coalescence de la phase dispersée induite par la forte intensité du mélangeage.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude des nanocomposites, le mélange de polymère choisi est le (PP10PS90), le renfort est le noir de carbone (NC). L'étude est basée sur l'influence du taux de NC sur les propriétés morphologiques, rhéologiques et de stabilité thermique des nanocomposites. Sur la base de la bibliographie, le NC se situe à l'interface entre le PP et le PS. L'ajout du NC diminue sensiblement la taille de la phase dispersée, les paramètres rhéologiques augmentent avec le taux de NC. Sur la base des résultats de la rhéologie, le seuil de percolation est atteint à 4% en masse. Ce taux de NC est de l'ordre de 20% dans une matrice PS. L'ajout de NC dans l'émulsion augmente la stabilité des nanocomposites.

Comme conclusion finale, on peut conclure que la rhéologie des émulsions et des suspensions partielles n'est pas complètement comprise et la recherche dans ce domaine est très active.

BIBLIOGRAPHIE

1. Utracki, L.A., Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 2003.
2. Pascault, J.P. and Williams, R.J.J. "Formulation and Characterization of Thermoset-thermoplastic Blends", in *Polymer Blends*, vol. 1 (eds D.R. Paul and C.B. Bucknall), John Wiley & Sons, Inc., New York, (2000) 379 – 415.
3. Utracki, L.A., Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers, Munich, (1989). Wiley & Sons, New York, 2000.
4. Harrats, C. Thomas, S, and Groeninckx, G. "Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blends Systems" Taylor & Francis Group Press (2002).
5. Macosko, C.W., "Morphology development and control in immiscible polymer blends" Macromolecule Symposium. (2000), 149, 171p.
6. Kamal, M.R., Garmabi, H., Hozhabr, S., and Arghyris, L., The development of laminar morphology during extrusion of polymer blends, *Polymer. Engineering. Science.*, (1995), 35, 41.
7. Rajakumar, P.R., Nanthini, R., "Mechanical, Thermal and Morphological Behaviours of Polybutylene Terephthalate/Polycarbonate blend nanocomposites" *Inter Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, V. 4, (2013), 15-36.
8. Sundararaj, U., Macosko, C.W., and Shih, C.K., "Inversion of phase continuity during polymer-polymer blending: effect of processing parameters", *Polymer. Engineering. Science.*, V.112, Iss.1, (1996), 85-89.
9. Steinmann, S., Gronski, W., Friedrich, C., "Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion" *Polymer* V.42, (2001), 6619-6629.
10. Lyngaae-Jorgensen, J. and Utracki, L.A., "Structuring polymer blends with bicontinuous phase morphology. Part II. Tailoring blends with ultra critical volume fraction", *Polymer*, V. 44, (2003), 1661–1669.
11. Harrats, C, Blacher, S. Fayt, R., et al., "Phase co-continuity stabilization by tapered diblock and triblock copolymers in PS rich (LDPE/PS) blends", *Journal of Polymer Science and Polymer Physics*. V.41 (2003), 202p.

12. Vinckier, I. Moldenaers, P. and Mewis J. "Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow" *Journal of Rheology* V. 40 Iss. 4, (1996), 613-631.
13. Han, C.D., Bucknall, C.B., "Rheology and processing of materials: Volume 2: Polymer processing" Oxford University Press, Inc (2007).
14. Martin. P.P. Carreau, J.P. Favis, B.D. Jerome R. "Investigating the morphology/rheology interrelationships in immiscible polymer blends" *Journal of rheology*. V.44, Iss, 3, (2000), 569-583.
15. Lamaison, S. Allal, A. Leonardi, F. Marin, G. "Modélisation de l'effet de la microstructure sur le comportement rhéologique de polymères fondus" *Rhéologie*, V. 3, (2003), 1-10.
16. López-Barrón, C.R. and Macosko, C.W., "A new model for the coarsening of cocontinuous morphologies" *Soft Matter*, V. 6, (2010), 2637-2647.
17. Monticciol, A. Cassagnau, P. and Michel, A. "Fibrillar Morphology Development of PE/PBT Blends: Rheology and Solvent Permeability" *Polymer Engineering and Science* V. 38, N.11, (1998), 1882-1889.
18. Favis. B. D., Therrien, D., "Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion" *Polymer*, V. 32, iss, 8, (1991), 1474-1481.
19. Favis, B.D., and Chalifoux, J.P. "Influence of the composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends" *Polymer*, V.29, (1988), 1761-1767.
20. Matsumoto, K., Nagai, M., Hamakawa, K., Nishitsuji, S., Inoue, T. "Design of a super-ductile polypropylene/polycarbonate blend with high heat resistance by using reactive plasticizer" *Journal of Applied Polymer Science*, V.129, iss 1, (2012), 443-448.
21. Meyyappan. M., "Carbon nanotubes- Science and Applications, Applications: composites". Ch. 11, CRC Press LLC, (2005).
22. Rosato, D.V., Rosato, D.V., Rosato, M.G., "Plastics design handbook", Kluwer Academic Publishers, (2001).
23. Utracki.L.A. "Economics of Polymer Blends" *Polymer Engineering and Science*, V. 22, Iss. 17 (1982), 1166-1175.
24. Aiji, A., Utracki, L.A., "interphase and compatibilization of polymer blends" *Polymer Engineering & Science* V.36, Iss 12, (1996), 1574-1585.

25. Castro, M., Carrot, C., et Prochazka, F., "Morphologie co-continue dans un mélange de polymères incompatibles: POE/PVdF-HFP" *Rhéologie*, V.4, (2003), 32-39.
26. Utracki. L.A., "Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology" Hanser Publisher, New York. (1990).
27. Fried, J. R. "Polymer science and technology" Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice-Hall. (1995),33-38p.
28. Flory-Huggins, C. M. "Thermal behavior, morphology, and the determination of the Flory-Huggins interaction parameter of polycarbonate polystyrene blends". *Journal of Applied Polymer and Science*. V.34, (1987), 945.
29. Kausch, H.H., Heymans, N. Plummer, C.J., Decroly, P. "Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques –principes de mise en œuvre-". Presses Polytechniques et Universitaires Romandes CH-1015 Lausanne. (2001). 82 p.
30. Gordon, M., Taylor, J. S., "Ideal copolymers and second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline" *J. Appl. Chem.*, V.2, Iss, 9, (1952), 493-500.
31. Kwei, T. K., Pearce, L., Pennachia J. R., Charton M., "Correlation between the glass transition temperatures of polymer mixtures and intermolecular force parameters" *Macromolecules*, V.20, (1987), 1174-1176.
32. Paul. D. R. and Newman. S., Ed., "Polymer Blends," Academic Press, New York, (1978).
33. Markham, RL., "Introduction to compatibilization of polymer blends" *Advances in Polymer Technology*, V.10, iss. 3, (1990). 231-236.
34. Bonner & Hope, 1993 "Polymer Blends and alloys-Compatibilisation and reactive blending" Chapman & Hall (eds.) (1993), 46-74 p.
35. El Kissi, N. Piau, J-M. Chaigneau R. "Stabilité Interfaciale en Coextrusion" *Rhéologie*, V.4, (2003), 1-17p.
36. Astruc, M., "Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple: 1- Mélanges concentrés de polymères immiscibles, 2- Mélanges polymères-charges poreuses" Thèse de Doctorat, (2001), Ecole des Mines de Paris.
37. Pethrick, R., "Polymer Structure Characterization From Nano to Macro Organization" RSC Publishing, (2007).

38. De Bruijn, R.A. "Deformation and breakup of drops in simple shear flows". PhD thesis, (1989), Eindhoven University of Technology, The Netherlands.
39. Grace, P.H.P. "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems", Chemical Engineering Communication. V.14, (1982), 225–277.
40. Lyu, S.P., Bates, F.S., Macosco, C.W., "Coalescence in polymer blends during shearing" American Institute Chemical Engineers. J. V.46, iss 2, (2000), 229-238.
41. Elmendorp, J. J., Van Der Vegt, A. K, "A study on polymer blending microrheology: Part IV: The influence of coalescence on blend morphology origination" Polymer Engineering Science, V.26, iss19, (1986), 1332-1338.
42. Forteny, I, Juza, J. Dimzoski., "Coalescence in quiescent polymer blends with a high content of the dispersed phase" European Polymer Journal, V. 48, (2012), 1230-1240.
43. Roland, C. M., Bohm, G. G. A., "Shear-induced coalescence in two phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements" Journal polymer Science., Polymer Physics., V.22, iss, 1, (1984), 79-93.
44. Sundararaj, U. Macosko, C.W., "Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization" Macromolecules, V.28 (8), (1995), 2647-2657.
45. Wu. S., "formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects" Polymer Engineering and Science, V. 27, iss 5, (1987) 335-343.
46. Karger-Kocsis, J., Kallo, A. and Kuleznev, V.N., "Phase structure of impact-modified polypropylene blends" Polymer, V.25, (1984), 279- 286.
47. Yi, X., Xu, L. Wang, Y-L. Zhong, G-J, Ji, X , Li, Z-M "Morphology and properties of isotactic polypropylene/poly(ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends: Influence of viscosity ratio" European Polymer Journal. V. 46, (2010), 719-730.
48. Willemse, R.C., Posthuma de Boer, A. van Dam, J. and Gotsis, A.D. "Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model" Polymer V.39, Iss,24, (1998), 5879-5887.

49. Willemse, R.C, Posthuma de Boer, A., van Dam, J., and Gotsis, A.D., "Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of interfacial tension", *Polymer*, V. 40, (1999), 827–834.
50. Li, J. and Favis, B.D., "The role of the blend interface type on morphology in cocontinuous polymer blends", *Macromolecules*, V.35, (2002), 2005–2016.
51. Veenstra H, Van Dam J, de Boer AP "On the coarsening of cocontinuous morphologies in polymer blends: effect of interfacial tension, viscosity and physical cross-links". *Polymer*, V. 41, (2000), 3037–3045.
52. Yuan, Z and Favis, B.D., "Coarsening of immiscible co-continuous blends during quiescent annealing" *American Institute Chemical Engineers Journal*, V.51, iss, 1, (2005), 271-280.
53. Favis, B. D, Willis J. M. "Phase size/composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer physics*. V. 28, Iss.12, (1990). 2259-2269.
54. Sundararaj, U., Macosko, C.W., Rolando, R.J., and Chan, H.T., "Morphology development in polymer blends", *Polym. Eng. Sci*. V. 32, (1992) 1814.
55. Bu, W. He, J., "The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends". *Journal of Applied Polymer Science*, V. 62, Iss 9 (1996), 1445-1456.
56. Potente, H., Bastian, M. Gehring, A. Stephan, M. Pötschke P. "Experimental investigation of the morphology development of polyblends in corotating twin-screw extruders" *Journal of Applied Polymer Science*, V. 76, Iss 5, (2000). 708-721.
57. Ghodgaonkar, P.G., and, and Sundararaj, U., "Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: The effect of elasticity". *Poly. Eng. and Sci.*, V. 36 (N° 12, June). (1996), 1656-1665.
58. Thomas, S. and Groeninckx. G, "Reactive compatibilisation of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA" *Polymer*, V. 40, (1999), 5799–5819.
59. Tucker, C.L, Moldenaers, P. "Microstructural evolution in polymer blends". *Annu Rev Fluid Mech*. V. 34, (2002), 177–210.
60. Palierne, J. F., "Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension", *Rheologica Acta*, n° 29, (1990), 204-214.

61. Graebling. D, Muller. R, Palierne. JF "Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids". *Macromolecules* V.26, (1993), 320–329.
62. Galloway. J.A., Montminy. M.D., Macosko. C.W., "Image analysis for interfacial area and cocontinuity detection in polymer blends" *Polymer* V.43, (2002). 4715-4722.
63. Castro, M.; Carrot, C.; Prochazka, F. "Co-continuity in immiscible polymer blends: a gel approach". *Journal of Rheology.*, 49, 1, (2005), 149-161.
64. Steinmann, S, Cronski W, Friedrich C "Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with co-continuous morphology". *Rheologica Acta* V.41, (2002), 77–86.
65. Castro, M.; Carrot, C.; Prochazka, F. "Experimental and Theoretical Description of Low Frequency Viscoelastic Behavior in Immiscible Polymer Blends". *Polymer*. V. 45, (2004), 4095- 4104.
66. Galloway, J.A., Koester, K.J., Paasch, B.J, and Macosko, C.W., "Effects of sample size on the solvent extraction for detecting co-continuity in polymer blends", *Polymer*, V.45, (2004), 423–428.
67. Lyoo. W.S., Choi Y.G., Choi J.H., Ha W.S., Kim B.C. "Rheological and morphological properties of immiscible blends and microfiber preparation from the blends" *International Polymer Process.*, V.15 n°4, (2000), 369-379.
68. Lin C.C., "A mathematical model for viscosity in capillary extrusion of two-component polyblends", *Polymer Journal*, (1979), V.11, 185-192.
69. Bousmina, M.; Palierne J. F.; Utracki, L. A., "Modeling of structured polyblend flow in a laminar shear field", *Polymer Engineering and Science*, V.39, (1999), 1049-1059.
70. Utracki, L.A. "Melt flow of polymer blends". *Polymer Engineering Science*. V.23, (1983), 602-609.
71. Patlazhan, S. A. and Kravchenko I. V. "Influence of Interfacial Slip on Mechanical Adhesion of Immiscible Polymers"*Journal of Adhesion Science and Technology* V.25, (2011), 1425–1434.
72. Luciani. Champagne M.F., Utracki. L.A., "Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops". *Journal Polymer Science Part B*, V.35, (1997), 1393-1403.

73. Zhou, C., Yu, W. "A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoïdal drops". *Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics*. V.91, (2000), 221-232.
74. Son, Y. "Investigation of Interfacial Slip in Immiscible Polymer Blends", *Journal of Polymer Research* V.18, iss.6. (2011), 2087-2092.
75. Helfand and Tagami, Y. "The theory of the interface between immiscible polymers" *Journal Polymer. Science Polymer Letters*. V.9, (1971), 741-746.
76. De Gennes, P.G., "Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface", *Langmuir*. V.8, (1992), 3033–3037.
77. Mechbal. N. "Évolution de la morphologie des mélanges de polymères non miscibles en écoulement élongationnel et en cisaillement" Thèse de Doctorat, Départ Génie Chimique, Université Laval, Janvier (2008).
78. De Gennes, P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press (1979).
79. Goveas, J.L., Frederickson, GH, "Apparent slip at a polymer-polymer interfaces", *The European Physics Journal B* 2, (1998), 79-92.
80. Adhikari, N. P.; Goveas, J. L., "Effect of slip on the viscosity of polymer melts" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, V.42, (2004), 1888-1904.
81. Heitmiller. R. F.; Naar R. Z.; and Zabusky, H. H., "Effect of homogeneity on viscosity in capillary extrusion of polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, V.8, (1964), 873-880
82. Oswald. H.R. and Wiedemann, H.G. "Factors influencing thermoanalytical curves" *Journal of Thermal Analysis.*, V.12, (1977), 147-168.
83. Yasuda. K., Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1979).
84. Palierne. J.F. Lequeux, F. "Sausage instability of a thread in matrix; linear theory for viscoelastic fluids and interface" *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*" V.40, n°3, (1991), 289-306.
85. Taylor G. I. "The transport of vorticity and heat through fluids in turbulent motion" *Proceedings of the Royal Society London. A* (1932), 135, 685-702.
86. Taylor G.I. "The formulation of emulsions in definable fields of flow" *Proceedings of the Royal Society London. A*, V.146, (1934), 501-523.

87. Bartok. W. Mason. S.G., "Particle motions in sheared suspensions: V. Rigid rods and collision doublets of spheres" *Journal of colloid science*, V 12, Iss 3, (1957), 243-262.
88. Bartok. W. Mason. S.G., "Particle motions in sheared suspensions: VIII. Singlets and doublets of fluid spheres" *Journal of Colloid Science*, V 14, iss1, (1959), 13-26.
89. Oldroyd. J.G., "The motion of an elastic-viscous liquid contained between coaxial cylinders." *Quantum Journal of Mechanical Applied Mathematics* 4, (1932), 271-282.
90. Flumerfelt. R.W. "Drop Breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids" *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. V.11, Iss.3, (1972), 312-318.
91. Nodera, A., Kanai. T., "Flame Retardancy of Polycarbonate–Polydimethylsiloxane Block Copolymer/Silica Nanocomposites" *Journal of Applied Polymer Science*, V. 101, (2006), 3862-3868.
92. Hans-Jürgen Butt and Michael Kappl "Surface Forces in Polymer Solutions and Melts" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. chapter: 11.7. (2010), 358. p.
93. Pillin. I., "Etude cinétique de la cristallisation du poly(butylènes terephthalate) dans différentes formulations: Influence des additives et des autres polymères" Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud (Lorient). (2001).
94. Gubbels F., Jerome R, Teyssie P. Vanlathem E., Deltour R., Calderone A., Patente V., Bredas J.L., "Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: A useful tool to design electrical conductive composites". *Macromolecules*, V. 27, (1994), 1972-1974.
95. Levon K., Margolina A., Patashinsky A. Z., "Multiple percolation in conductive polymer blends" *Macromolecules*, V.26, (1993), 4061-4063.
96. Lee J. C., Nak Ajima K., Ikehara T., Nishi, T. "Conductive-filler-filled (ϵ -caprolactone)/(poly(vinyl butyral) blends. II. Electric properties (positive temperature coefficient phenomenon). *J. Appl. Polym. Sci.*, V.65, Iss 2, (1997), 409-416.
97. Aggassant, J.F., Avenas P., Sargent J.P., Vergnes B., Vincent M. « La mise en forme des matières plastiques ». Eds Lavoisier, (1996). Paris (France).

98. Jafari, S.H., Gupta, A.K., "Crystallization behavior of polypropylene in polypropylene/nylon 6 blends" *Journal of applied polymer science*, V.71, Iss.7, (1999), 1153-1161.
99. Li, Y., Wei, G-X., Sue, H-J., "Morphology and toughening mechanisms in clays-modified styrene-butadiene-styrene rubber-toughened polypropylene" *Journal of materials science*, V.37, (2002), 2447-2459.
100. Khalid, L., "Rhéologie aux interfaces des matériaux polymères multicouches et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion" INSA de Lyon, (2007).
101. Coussot, Ph., Grossiord, J-L., Tassin J.F., El Kissi, N., Ernest, B., Vergenes, B., « Comprendre la Rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton- De la macromolécules aux matières plastiques » EDP Sciences, France (2001), 71p.
102. Mekhilef, N., Carreau, PJ, Favis, BD, Martin P, Ouhlil A., "Viscoelastic properties and interfacial tension of polystyrene-polyethylene blends" *Journal Polymer Science B*, V. 38, (2000), 1359–1368.
103. Gupta AK, Srinivasan KR "Melt rheology and morphology of PP/SEBS/PC" *Journal of Applied Polymer Science*. V.47, (1993), 167–184.
104. Aravind I, Boumod A, Grohens Y, Thomas, S., "morphology, Dynamic Mechanical, Thermal, and Crystallization Behaviors of Poly(trimethylene terephthalate)/Polycarbonate blends" *Indian Engineering Chemical Research.*, V.49,Iss8, (2010), 3873–3882.
105. Han, C. D., "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic press, New York, Ch 5, (1981).
106. Ning, P. Ko. T-M, "Influence of Miscibility on the Morphology and Properties of Polycarbonate/(Maleic anhydride)- Grafted-Polypropylene Blend", *Polymer Engineering and Science*, V.37, n°7, (1997), 1226-1237.
107. Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers" ed LAVOISIER. (1980).
108. Souza, A.M.C., Demarquette, N.R., "Influence of the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends", *Polymer*, V.43, (2002), 1313-1321.
109. Gramespacher, H., Meissner, J., "Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends" *Journal of Rheology*, V.36, Iss.6, (1992), 1127–1141.

110. Lacroix, C. Bousmina, M. Carreau, P.J.Favis, B.D. "Properties of PETG/EVA blends: 1. Viscoelastic, morphological and interfacial properties" *Polymer*, V.37, Iss,14, (1996), 2939-2947.
111. Graebing, D. and Muller, R. "Rheological behavior of polydimethylsiloxane/polyoxyethylene blends in the melt. Emulsion model of two Viscoelastic liquids" *Journal of Rheology*. V.34, (1990), 193-205.
112. Graebing, D. Benkira A., Gallot, Y. Muller, R., "Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt—experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA blends" *European Polymer Journal*, V. 30 (1994), 301–308.
113. Banik, I. Carreau, P.J. Schreiber, H.P., "Temperature-Dependent Polymer-Polymer Interactions in Polystyrene-Polyethylene Blends" *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, V. 42, (2004), 2545-2557.
114. Li, J. Favis, B.D. "Characterizing Co-continuous High Density Polyethylene/Polystyrene Blends", *Polymer* 42, (2001), 5047-5053.
115. Huitric J, Mederic P, Moan M, Jarrin J. "Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends". *Polymer* V.39, (1998), 4849–4856.
116. Zhoo, R. and Macosko, C.W., "Slip at Polymer-Polymer Interfaces: Rheological Measurements on Coextruded Multilayers", *Journal of Rheology* V. 46(1), (2002) 145-167.
117. Lipatov, Y. S. Nesterov, A. Y. Ignatova, T. D. Shumskij V. F. and Gorbatenko, A. N. *European Polymer Journal*. V.18, (1982), 981.
118. Vlassopoulos, D. "Rheology of Critical LCST Polymer Blends: Poly(styrene-co-maleic anhydride)/Poly(methacrylate)", *Rheologica Acta*, V.35, (1996), 556-566.
119. Bousmina, M. Lavoie, A. Riedl, B. "Phase Segregation in SAN/PMMA Blends Probed by Rheology, Microscopy, and Inverse Chromatography Techniques", *Macromolecules*, V.35, Iss.16, (2002), 6274-6283.
120. Wisniewski, C, Marin, G, and Monge, "Viscoelastic behavior of non-compatible polymer blends: polystyrene-polycarbonate", V.21, Iss.5, (1985), 479-284.

121. Huang, Y., Jiang, S., Li, G., Chen, D., "Effect of fillers on the phase stability of binary polymer blends: a dynamic shear rheology study" *Acta Materialia* V.53, (2005), 5117-5124.
122. Mighri, F. Carreau, P.J. Ajji, A. "Influence of Elastic Properties on Drop Deformation and Breakup in Shear Flow", *Journal of Rheology*. V.42, (1997), 1477-1490.
123. Baitoul, M. Saint-Guirons, H. Xans P. et Monge. Ph. « "Etude par analyse thermique différentielle de mélanges diphasiques de polyéthylène basse densité et de polystyrène atactique ». *European Polymer Journal.*, V.17, (1981), 1281-1287.
124. Li, C. Tian, G. Zhang, Y. Zhang, Y. "Crystallization Behavior of Polypropylene/Polycarbonate Blends", *Polymer Testing* V.21, (2002), 919-926.
125. Chun, Y. S. Jung, H. C. Han, M. S. Kim, W. N. "Crystallization Behavior and Rheological Properties of Polycarbonate and Polypropylene blends", *Polymer Engineering and Science*, V. 39, Iss. 11, (1999), 2304-2312.
126. Santana, O.O, Muller, A.J. "Homogeneous nucleation of the dispersed crystallisable component of immiscible polymer blends" *Polymer Bull*, V.32, Iss.4, (1994), 471-477.
127. Jang, B.N. Wilkie, C.A. "A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate" *Polymer Degradation and Stability*, V.86 (2004) 419-430.
128. Jose, S., Thomas, S., Biju, P.K., Koshy, P, Karger-Kocsis, J. "Thermal degradation and crystallization studies of reactively compatibilised polymer blends", *Polymer Degradation and stability*, V.93, Iss.6, (2008), 1176-1187.
129. Mei, Y., Huang, Y., He, Y., and Yang, Q., "Development of Fibrillar Morphology in Immiscible PP/PS Blends Shear Flow" *Journal of Applied Polymer Science*, V.58, Iss.52, (2011), 325-325.
130. Montcciolo, A., Cassagnau, P., and Michel, A., "Fibrillar Morphology Development of PE/PBT blends: Rheology and Solvent permeability" *Polymer Engineering and Science*, V.38, Iss.11, (1998), 1882-1889.
131. Lacroix, C., Grmela, M., and Carreau, P.J., "Morphological evolution of immiscible polymer blends in simple shear and elongational flows" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* V.86, (1999), 37-59.

132. Cassagnau, P., and Michel A. "New morphologies in immiscible polymer blends generated by a dynamic quenching process" *Polymer*, V.42, (2001), 3139-3152.
133. Shields, R.J., Bhattacharyya, D., and Fakirov, S., "Fibrillar polymer-polymer composites: morphology, properties and applications" *Journal of Materials Science*. V.43, (2008), 6758-6770.
134. Plochocki A. P., Dagli S. S., Andrews R.D., "The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: Effects of industrial mixing processes and of coalescence" *Polymer Engineering Science*, V.30, (1990), 741-752.
135. Li, Z.M., Li, L-B., Shen, K-Z., Yang. W., Huang, R., Yang, M-B. "Transcrystalline Morphology of an in situ Microfibrillar Poly(ethylene terephthalate) /Poly(propylene) Blend Fabricated through a Slit Extrusion Hot Stretching-Quenching Process" *Macromolecular Rapid Communications*, V.25, (2004), 553, 558.
136. Tyagi, S. Ghosh, A.K. "Morphology development during blending of immiscible polymers in extruders" *Polymer Engineering Science*, V.42, Iss6, (2002), 1309-1321.
137. Jansseune, T., Mewis, J. Moldenaers, P. Minale, M. Maffettone P.L. "Rheology and rheological morphology determination in immiscible two-phase polymer model blends" *Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics*. V.93 (2000) 153–165.
138. Huneault, M.A. Shi, Z.H. Utracki, L.A. "Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence" *Polymer Engineering Science*, V.35, Iss.1, (1995), 115-127.
139. Tsebrenko, M.; Rezanova, N.; Vinogradov, G. *Polymer Engineering Science*, V.20, (2004), 1023.
140. Kim, B.K.; Do, I.H., "Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends" *J Appl Polym Sci* V.60, Iss 12, (1996), 2207-2218.
141. Postema, A.R.; Fennis, P.J.; "Preparation and properties of self-reinforced polypropylene/liquid crystalline polymer blends" *Polymer* V.38, Iss.22, (1997), 5557-5564.

142. Tan, L.P.; Yue, C.Y. Tam, K.C. Lam, Y.C and Hu, X.; "Effects of shear rate, viscosity ratio and liquid crystalline polymer content on morphological and mechanical properties of polycarbonate and LCP blends" . *Polymer International* V. 51, (2002), 398–405.
143. Li, L.; Chan, C.; Yue, C.; Lam, Y.; Tam, K.C.; "Effects of convergent flow on in situ fibrillation of TLCP in PEN" *Journal of Applied Polymer Science.*, V.91. Iss.3. (2004), 1505-1513.
144. Deyrail, Y., Michel, A., and Cassagnau, P., Morphology in immiscible polymer blends during solidification of an amorphous dispersed phase under shearing". *Canadian Journal Chemical Engineering*, V.80, (2002), 1017–1027.
145. Marshall, J.M., Hope P.S., Ward I.M. "Sorption and diffusion of solvents in highly oriented polyethylene". *Polymer*, V.23, Iss.1, (1982), 142-143.
146. Heikens, D., Barentsen, W., "Particle dimensions in polystyrene/ polyethylene blends as a function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer" *Polymer*, V.18, (1977), 69-72.
147. Min, K., White, J.L., Fellers, J.F., "Development of phase morphology in incompatible polymer blends during mixing and its variation in extrusion" *Polymer Engineering Science*, V.24, iss.17, (1984), 1327-1336.
148. White, J.L. Min, K., "The development of phase morphology and polymer chain orientation in the processing of incompatible polymer blends" *Advances in Polymer Technology*, V.5, Iss4, (1985), 225-237.
149. Vinogradov, G.V., Ivanova, L.I., "Wall slippage and elastic turbulence of polymers in rubbery state". *Rheologica Acta*, V.7, (1968), 243-254.
150. Utracki, L.A. and Sammut, P. "Rheology of Polycarbonate/Linear low density polyethylene blends" *Polymer Engineering Science*, V.30, Iss.17, (1990), 1019-1026.
151. Chand, N.; Hashmi, S. A. R. "Effect of addition of polycarbonate on sheared flow of red mud-filled isotactic polypropylene" *Bulletin of Materials Science*, V.22, Iss.4, (1999). 801-804.
152. Ju, M-Y, Chang, F.C., "Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers" *Polymer*, V.41, (2000), 1719-1730.

153. Yacamán, M. J. Luis Rendón, L., Arenas, J., and Puche, M.C.S., "Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material" *Science*, V.273, Iss.5272, (1996), 223-225.
154. Paul, D.R. and Robeson, L.M. "Polymer nanotechnology: Nanocomposites" *Polymer*, V.49, iss.15, (2008), 3187-3204.
155. Al-Saleh, M. H., Sundararaj, U. "An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends", *Composites: Part A.*, V.39, (2008), 284–293.
156. Tiwari, R.R. and Paul, D.R. "Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene", *Polymer*, V.52, (2011), 1141-1154.
157. Elias, L., Fenouillot, F., Majeste, J.C., Cassagnau, Ph. "Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles" *Polymer*. V.48, (2007), 6029-6040.
158. Ray, S.S., Pouliot, S., Bousmina, M., Utracki, L.A. "Role of organically modified layered silicate as an interfacial modified in immiscible polystyrene/polypropylene blends" *Polymer*, V.45, (2004), 8403-8413.
159. Wang, N., Gao, N., Fang, Q. and Chen, E. "Compatibilizing effect of mesoporous fillers on the mechanical properties and morphology of polypropylene and polystyrene blend", *Materials and Design*, V.32, (2011), 1222-1228.
160. Huo, Y., Groeninckx, G., Moldenaers, P. "Rheology and morphology of polystyrene /polypropylene blends with in situ compatibilization", *Rheologica Acta.*, V.46, (2007), 507-520.
161. Friedrich, K., Fakirov, S., Zhang, Z. "polymer composites from Nano- to Macro- Scale", Springer, New York (2005), 202 p.
162. Omonov, T.S., Harrats, C., Moldenaers, P., Groeninckx, G. "Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios", *Polymer*, V.48, (2007), 5917-5927.
163. Jafari, S.H., Kalati-vahid, A., Khonakdar, H.A., Asadinezhad, A., Wagenknecht U. and Jehnichen, D. "Crystallization and melting behavior of nanoclay-containing polypropylene/poly (trimethyleneterephthalate blends" *Journal eXPRESS Polymer Letter*, V.6, (2012), 148-158.

164. Vermant, J., Cioccolo, G., Golapan Nair, K. and Moldenaers, P. "Coalescence suppression in model immiscible polymer blends by nano-sized colloidal particles" *Rheologica Acta.*, V.43, (2004), 529-538.
165. Wang, Y., Xiao, Y., Zhang, Q., Gao, X.L. and Fu, Q., "The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends" *Polymer*, V.44, (2003), 1469-1480.
166. Geusken, G., De Kezel, E., Blasher, S., *European Polymer Journal*, V.27 (1991), 1261-1264
167. Calberg, C., Blacher, S., Gubbels, F., Brouers, F., Delatour, R., and Jérôme, R., "Electrical and dielectric properties of carbon black filled co-continuous two-phase polymer blends *Journal Physics, D: Applied Physics.*, V.32, (1999), 1517-1525.
168. Everaert, V., Groeninckx, G., Aerts, L. "Fractionated crystallization in immiscible POM/(PS/PPE) blends Part 1: Effect of blend phase morphology and physical state of the amorphous matrix phase" *Polymer*, V. (2000), 1409-1428.
169. Liu, X. Q., Yang, W., Xie, B. H. and Yang, M. B. "Influence of multiwall carbon nanotubes on the morphology melting crystallization and mechanical properties of polyamide 6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends" *Materials and Design*, V.34, (2012), 355-362.
170. Turi, E. A., "Thermal Characterization of polymeric materials", Second Edition, Academic Press, (1997).
171. Santana, O.O. and Muler, A.J. "Homogeneous nucleation of the dispersed crystallisable component of immiscible polymer blends" *Polymer Bulletin*, V.32, (1994), 471-477.
172. Zonder, L., Ophir, A., Kenig, S., McCarthy, S. "The effect of carbon nanotubes on the rheology and electrical resistivity of polyamide12/high density polyethylene blends" *Polymer*, V.52, (2011), 5085-5091.
173. Huang, S. Liu, Z.Y. Yin, C. and Wang, Y. "Enhancement effect of filler network on isotactic polypropylene/carbon black melts" *Colloid Polymer Science*, V.289, (2011), 1673-1681.
174. Kumar, A.P. Depan, D. Tomer, N.S. Singh. R.P. "Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives" *Progress in polymer Science*, V.34, (2009), 479-515.

Publications et communications

Publications

- 1/ Hammani, S; Moulai-Mostefa, N; Benyahia, L; Tassin, J-F. **“Effects of composition and extrusion parameters on the morphological development and rheological properties of PP/PC blends. Co-continuity investigation”** Journal of Polymer Research; Aug 2012, Vol. 19 Issue 8, p.1-9.
- 2/ Hammani, S. Moulai-mostefa, N. Benyahia, L. **“Effect of carbon black nanoparticle on the morphology rheology and thermal properties of emulsion polymer blends”** International Journal of Nanotechnology, Vol.5, N° 5-7, 2013.

Communications

- 1/ Hammani, S. Moulai-mostefa, N. Benyahia, L. **“Effect of carbon black nanoparticle on the morphology rheology and thermal properties of emulsion polymer blends”** Nanoscale Science and technology, March, 17-19, Tunisia 2012. Poster.
- 2/ Hammani, S; Moulai-Mostefa, N; Benyahia, L; Tassin, J-F, **“Effects of the composition of immiscible polymer blends on their viscoelastic properties”** Euro-Mediterranean Meeting on Functionalized Materials EMM-FM/2011. Sousse (Tunisia) Poster.
- 3/ Hammani, S. Moulai-mostefa, N. **“Influence de la composition et de la température sur les propriétés morphologiques et calorimétriques d’un mélange de polymères immiscibles”** 8^{ième} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Mai, 2009. Présentation Orale.
- 4/ Hammani, S. Moulai-mostefa, N. **“Contribution à l’étude des mélanges de polymères immiscibles : Application LDPE/HIPS”** Journées Nationales sur les matériaux JNM08, ENSET, Oran 2008. Présentation Orale.
- 5/ Hammani, S. Moulai-mostefa, N. **“Etude des mélanges de polymères immiscibles polycarbonate/polypropylène”** 1^{ière} Journée scientifique sur le génie des procédés. Novembre, 2008, Blida, Présentation Orale.

ANNEXE 1

Extrudeuse bi-vis

- Vis co- et contra-rotatifs
- Mesure réelle de la viscosité de cisaillement
- Extrusion directe ou recirculation piloté par une valve automatique
- Introduction par piston pneumatique
- Ecran LCD pour affichage des données et graphiques
- Pilotage par boîtier externe ou par ordinateur
- Nettoyage simplifié par un fourreau portefeuille



Mini-extrudeuse bi-vis avec un système d'extrusion en co-rotation.

ANNEXE 2

Les chromatogrammes (PS, PC).

24/06/2010

UMR 6120 PCI Le Mans
SEC - Simple & Double Détection RD-UV

CE 12
Ver 4.0

Résultats MODE MASSE

RD

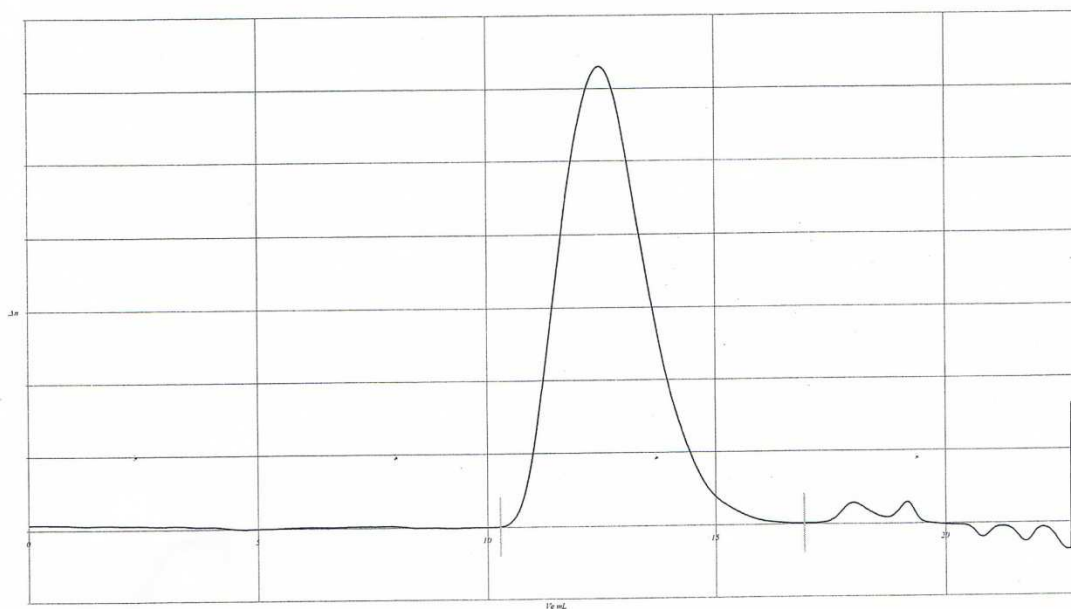
Fichier : a0F2316n Demandeur : Salim
Référence : 0 Nature : PS
Remarques : 00/01/1900

Fichier Etalon : G5-PST02 Solvant : THF
Colonne : G5: PL-gel Mixed C, 5 µm, 60 cm, (Polymer Laboratory) + précolonne 5 cm PL
Masses calculées exprimées en équivalent : PST (polystyrène)

Débit (cm ³ /mn) : .995	Zone d'intégration : 10.277 à 16.930 cm ³
Vol. inj. (µl) : 150	V _s : 12.484 cm ³ M _s : 181 130
Conc. inj. (mg/cm ³) : 2.810	M _n : 91 310 M _w : 215 160 I: 2.356
Masse inj. (mg) : .422	[η] : 73.737 cm ³ /g

Surface massif intégré S=	4.270E+10	dn/dc=	0.1769	cm ³ /g
Masse éluée :	4.215E-01 mg	Constante d'appareillage K =	9.50E+09	
Masse éluee/masse injectée :	100.00 %	Volume tranche (dt.débit) =	0.01659 cm ³	
		S=K.dn/dc.masse éluee/Volume tranche		

Chromatogramme RD - a0F2316n



ANNEXE 2

Les chromatogrammes (PS, PC).

22/06/2010

UMR 6120 PCI Le Mans
SEC - Simple & Double Détection RD-UV

CE 12
Ver 4.0

Résultats MODE MASSE

RD

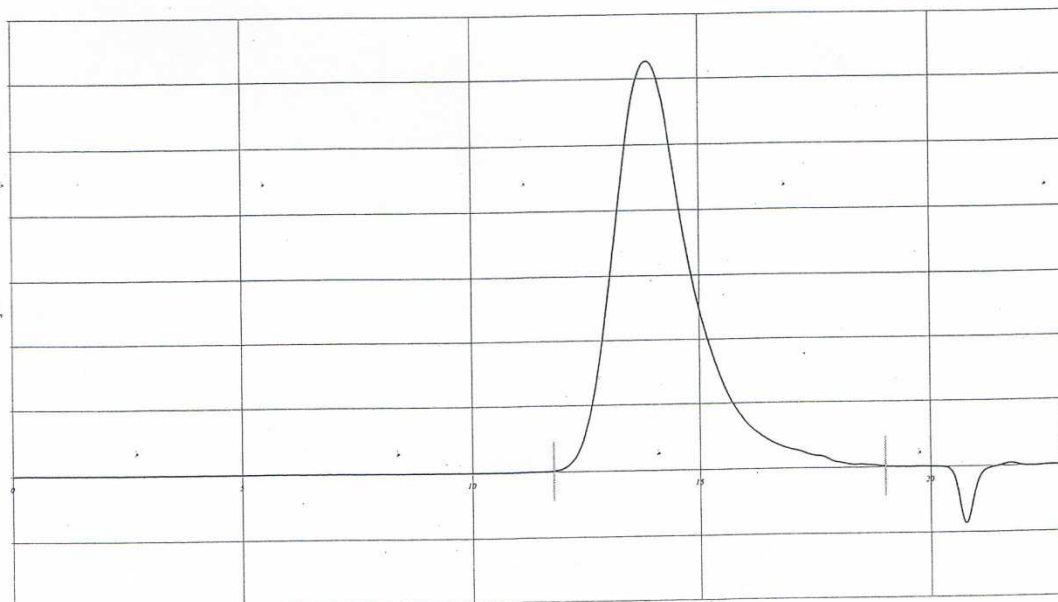
Fichier : a0f2116k Demandeur : Salim
Référence : PC Nature : 0
Remarques : 00/01/1900

Fichier Etalon : G5-PST02 Solvant : THF
Colonne : G5: PL-gel Mixed C, 5 µm, 60 cm, (Polymer Laboratory) + précolonne 5 cm PL
Masses calculées exprimées en équivalent : PST (polystyrène)

Débit (cm ³ /mn) : .999	Zone d'intégration : 11.796 à 19.023 cm ³	
Vol. inj. (µl) : 150	V _s : 13.861 cm ³ M _s : 45 450	
Conc. inj. (mg/cm ³) : 2.390	M _n : 15 620 M _w : 46 470 I : 2.975	
Masse inj. (mg) : .359	[η] : 25.414 cm ³ /g	

Surface massif intégré S= 3.748E+10	dn/dc= 0.1832 cm ³ /g	
Masse éluée : 3.585E-01 mg	Constante d'appareillage K = 9.50E+09	
Masse éluée/masse injectée : 100.00 %	Volume tranche (dt débit) = 0.01665 cm ³	
	S=K. dn/dc.masse éluée/Volume tranche	

Chromatogramme RD - a0f2116k



ANNEXE 3

Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage se compose :

- D'un système optique décomposé en :
 - Une source d'électrons composée d'un filament en tungstène,
 - Un faisceau électronique,
 - Un système de lentilles de focalisation et de condensation,
 - Un contrôle électronique pour déplacer le faisceau afin de faciliter l'alignement ou afin d'élaborer l'image,
 - Un système de balayage pour contrôler le grossissement
- D'un système de visualisation et d'enregistrement des images produites comportant :
 - Un détecteur des électrons rétrodiffusés et d'électrons secondaires qui repère le signal généré par l'interaction du faisceau d'électrons et l'échantillon, puis l'amplifie en le convertissant en signal électrique,
 - Un système d'informatique
- D'une pompe à vide munie d'un capteur permettant de faire le vide plus au moins poussé car les électrons ne se déplacent librement que dans le vide
- D'un support d'échantillons.

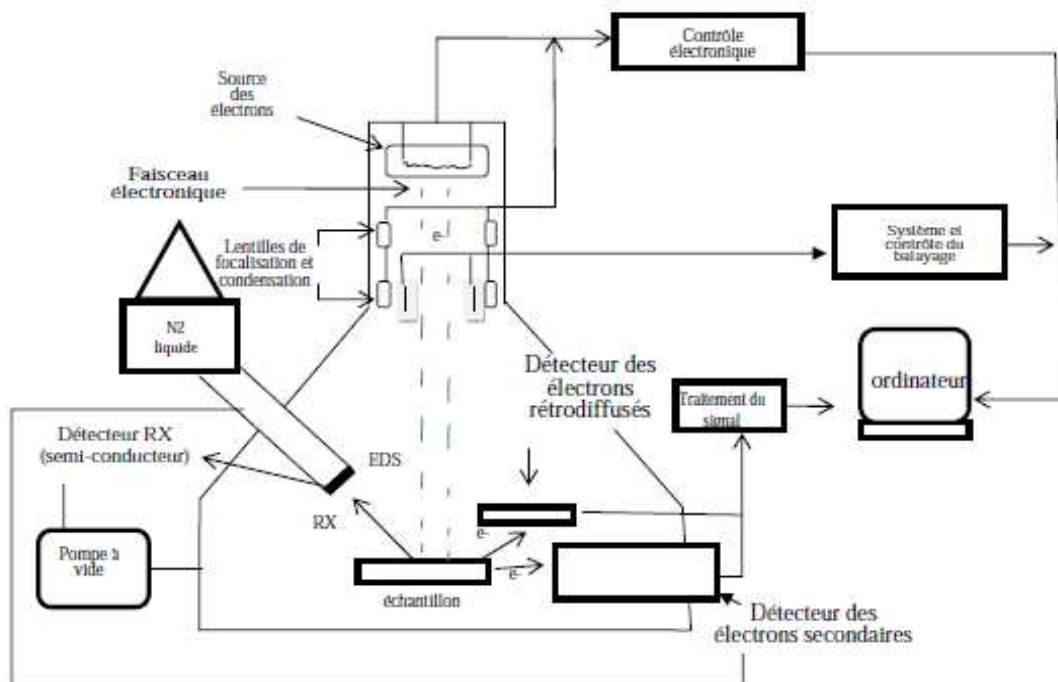


Schéma du microscope électronique à balayage



Photographie de l'appareil de métallisation avant et après déposition de la couche métallique.



Photographie du microscope électronique à balayage.

ANNEXE 4
Propriétés thermiques
DSC

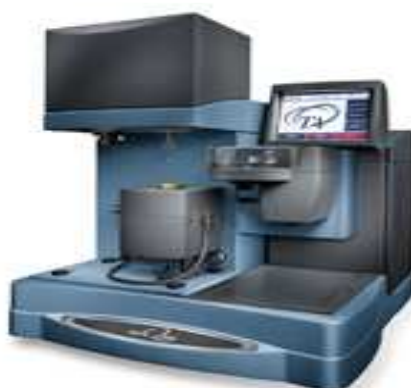


Photographie d'un appareil DSC Q100

La température de l'échantillon est comparée en permanence à la température d'une référence. L'échantillon et la référence sont placés dans le même four dont la température varie linéairement avec le temps, on mesure alors ΔT (différence de température entre l'échantillon et la référence) en fonction de la température du four. La référence est une capsule vide, le four est alimenté par un gaz inerte (azote) pour éviter la dégradation du matériau.

THERMOGRAVIMETRIE

Les appareils de thermogravimétrie sont constitués (1) d'une balance analytique sensible, (2) d'un four, (3) d'un système d'introduction de gaz qui permet de travailler en atmosphère inerte ou parfois réactive et (4) d'un ordinateur ou d'un microprocesseur qui permet de contrôler l'appareil ainsi que l'acquisition et l'affichage des données et des résultats. De plus, un système de vannes permettant de modifier la nature du gaz pendant l'expérience, est souvent proposée comme accessoire.



Photographie de l'appareil de thermogravimétrie Q500

ANNEXE 5

Rhéomètres et méthodes de caractéristiques

Le rhéomètre de type (RDA II) est équipé de deux plateaux parallèles (diamètre 25mm, gap (entrefer) 1.5mm). Avant de procéder à la mesure dynamique, l'échantillon subit un test en déformation, pour déterminer la zone de viscoélasticité linéaire. Les pastilles ont été préparées par une presse hydraulique dans les mêmes conditions d'extrusion (200°C). Les fonctions rhéologiques (modules de conservation et de perte ainsi que la viscosité complexe) ont été déterminé dans les mêmes conditions.

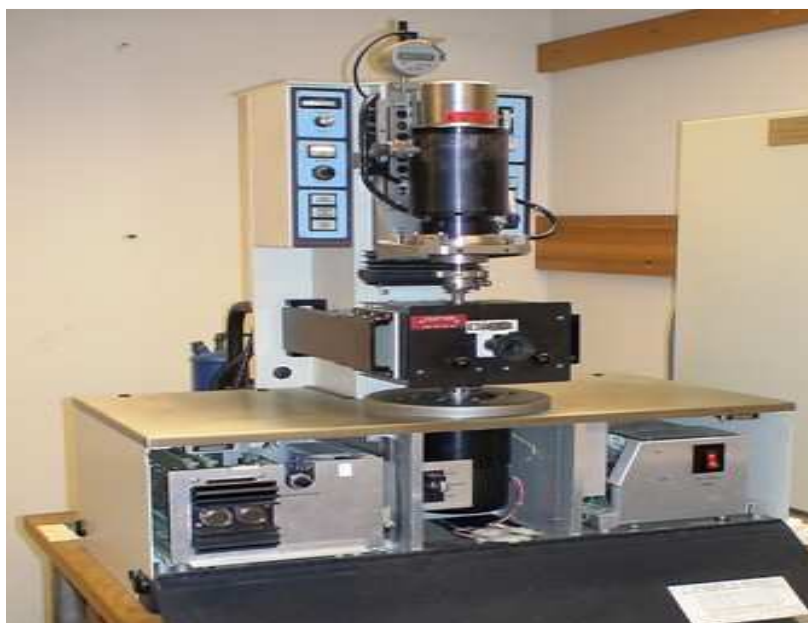


Photo du rhéomètre dynamique type RDA II

Les caractéristiques du rhéomètre sont rassemblées dans le Tableau ci-dessous. Cet appareil possède 2 transducteurs commutables manuellement.

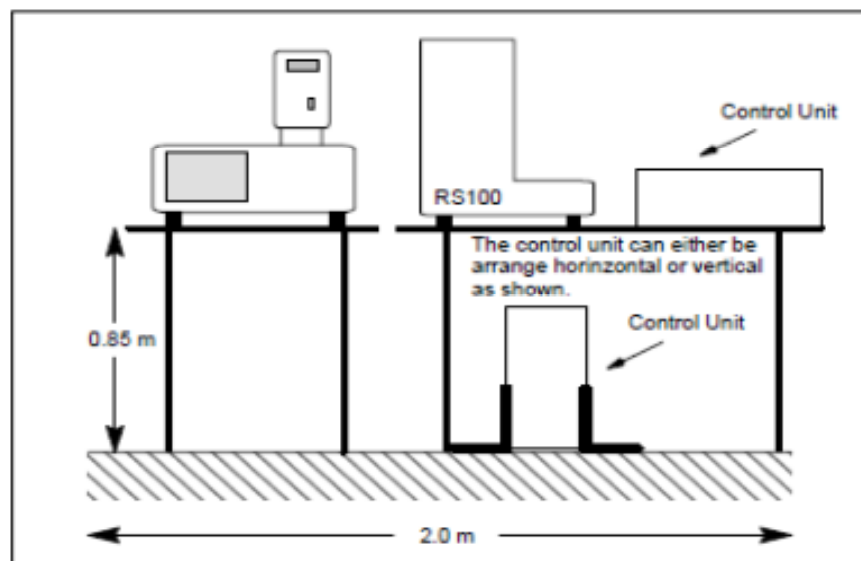
Tableau. Caractéristiques du Rhéomètre RDA II

Moteur	0,001 à 500rad/s (dynamique)
	0,001 à 100rad/s (statique)
Déplacement angulaire	0,05 à 500 milliradians
Fréquence maximale du transducteur	Trans 1 : 200 rad/s
	Trans 2 : 500 rad/s
Gamme de travail du transducteur	Trans 1 : $2 \cdot 10^{-5}$ N.m à $2 \cdot 10^{-2}$ N.m
	Trans 2 : $2 \cdot 10^{-4}$ N.m à $2 \cdot 10^{-1}$ N.m

La gamme de température explorable s'étend de -150°C à 500°C (azote liquide ou gaz comprimé). Dans notre cas, le diamètre des plateaux est de 25mm et l'épaisseur des échantillons est de l'ordre de 2mm.



Photo du rhéomètre Haake RS100



Rhéomètre RS100, système de contrôle de la température et microordinateur pour l'affichage

Ce rhéomètre rotatif permet l'étude des propriétés visqueuses et viscoélastiques de différents types de fluides (solutions de polymères, gels, suspensions) présentant des comportements rhéologiques variés (newtonien, rhéofluidifiants, rhéoépaississant, thixotropique, rhéopectique, à contrainte seuil).

Annexe 6

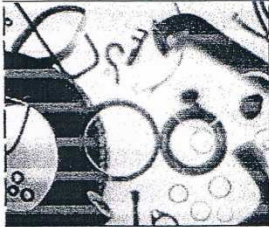
Noir de carbone

CARBON BLACK

Annexe 6
Noir de carbone



VULCAN® 3



VULCAN® 3 carbon black has been in the Cabot portfolio for many years. It is an industry standard for many tire applications, including both tread and carcass applications. VULCAN 3 conforms to ASTM N330. It imparts moderate wear resistance to all tire tread rubbers. VULCAN 3 is also an exceptionally easy grade to disperse and extrude. It is the middle black of a family of carbon blacks with 700 rolling number but increasing structure levels: N326, N330, and N347.

VULCAN 3 is particularly suited for tire treads that require only moderate wear resistance, including those made from emulsion SBR, solution SBR, BR, natural rubber, or blends of any of these polymers. In the industrial rubber goods area, VULCAN 3 is also recommended for conveyor belts, solid tires, and other products requiring moderate abrasion resistance.

Performance Features

- Moderate abrasion resistance
- Ease of dispersion
- Excellent extrusion characteristics

Typical Applications

- Passenger tire treads
- Truck tire treads
- Passenger and truck tire sidewalls
- Tube applications
- Industrial product applications including solid tires, roller covers, hose covers, seals, and molded compounds

VULCAN 3 Carbon Black from Cabot Corporation

VULCAN 3 carbon black represents the traditional way to obtain moderate wearwear and abrasion resistance. Its excellent extrusion characteristics and ease of dispersion make it factory friendly.

Recipe: 65 S-1712 / 35 BR, 75 black, 50 total oil, 3 ZnO, 2 stearic acid, 2 AO, 2.5 wax, 1.4 CBS, 1.75 S

CARBON BLACKS	VULCAN K / N331	VULCAN 3 / N330	VULCAN 3H / N347
ROLLING NUMBER	700	700	700



Processing Properties

Carbon Blacks	VULCAN K / N331	VULCAN 3 / N330	VULCAN 3H / N347
Mooney viscosity ML 1+4 @ 100°C	37	36	42
Mooney Scorch ML @ 135°C T10	19.5	20.7	18.7
Extrusion Shrinkage ASTM D 2230, method B % relative to N330	83.4	100	86.1

Physical Properties

CARBON BLACKS	VULCAN K / N331	VULCAN 3 / N330	VULCAN 3H / N347
ASTM D 1765 Cured 60' @ 145°C			
Tensile Strength, MPa	19.0	18.3	18.6
300% Modulus MPa	84	66	83
Elongation at break, %	560	630	530
HARDNESS, Shore A2	56	54	56