

# UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS DE TOURS

**ÉCOLE DOCTORALE EMSTU**  
**LABORATOIRE DE MECANIQUE ET RHEOLOGIE**

**THÈSE** présentée par :

**Hanaya HASSAN**

soutenue le : 20 novembre 2014

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François-Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : **Génie Mécanique et Productique**

**ANALYSE DES PROPRIETES PHYSIQUES  
ET MECANIKES DES NANOCOMPOSITES  
POLYAMIDE 12 / CLOISITE<sup>®</sup> 30B EN LIEN  
AVEC LEURS NANOSTRUCTURES**

**THÈSE dirigée par :**

**M. AÏT HOCINE Nourredine**  
**M. MEDERIC Pascal**

Professeur, INSA Centre Val de Loire (INSA – CVL), Blois  
MCF HDR, Université de Bretagne Occidentale (UBO), Brest

**RAPPORTEURS :**

**M. GLOAGUEN Jean-Michel**  
**M. LE PLUART Loïc**

Professeur, Université de Lille 1  
MCF HDR, ENSICAEN, Université de Caen

**JURY :**

**M. GLOAGUEN Jean-Michel**  
**M. LE PLUART Loïc**  
**M. GAUTIER Gaël**  
**M<sup>me</sup> ZANNI-DEFFARGES Marie-Pierre**  
**M. MEDERIC Pascal**  
**M. AÏT HOCINE Nourredine**

Professeur, Université de Lille 1  
MCF HDR, ENSICAEN, Université de Caen  
Professeur, INSA – CVL, Blois  
Ingénieure de recherche, Université de Tours  
MCF HDR, Co-directeur de thèse, UBO, Brest  
Professeur, Directeur de thèse, INSA – CVL, Blois.

*La différence entre un rêve et la réalité peut être, tout simplement, notre envie de le rendre réel...*

*Avec tout mon amour éternel et avec l'intensité de mes émotions, je dédie cette thèse...*

*À l'âme de mon cher mari Hassan ALDROE, qui m'a appris à croire... à aimer... qui a rêvé avec moi... un joli rêve... à jamais, tu resteras gravé dans ma mémoire : Hassan. Je ne vais jamais oublier tes sacrifices, tes encouragements et ton soutien qui m'ont permis de réussir ce travail ! Ces derniers moments n'ont pas été simples, mais, malgré ton absence, nous sommes là, nous sommes toujours là, et nous serons toujours là, ensemble, mon amour... J'espère que tu habites les paradis !*

*À mes anges gardiens, mes enfants Taqwa, Libya, Maria et Baraa et mon petit bébé Ehsan. Vous étiez la lumière de mon chemin. Je vous souhaite une vie pleine de paix, de santé et de bonheur. J'espère que ce modeste travail vous rend fiers de votre mère !*

*À Taqwa, la lumière de ma vie. Chaque jour que Dieu fait tu combles mon existence. Je suis une autre femme depuis ta naissance. À toi, ma grande fille, très contente d'apprendre que sa Mama ait enfin terminé « sa thèse » ! Merci Taqwa d'avoir toujours été là, de m'avoir soutenue dans les moments difficiles et de m'avoir supportée au quotidien !*

*À Libya, ma fille, mon trésor le plus précieux, Si tu savais comme tu me rends heureuse ... Tu ne sais pas encore la force que tu détiens, qui me rend plus forte au quotidien !*

*À Maria, ma fille, Que peut souhaiter une mère, à sa fille chérie ? Un amour en croisière, jusqu'au bout de sa vie ! Ainsi va la vie ! Sois heureuse, ma fille ! Je t'aime de tout mon cœur, tu seras toujours ma princesse et tu seras toujours dans mon cœur !*

*À Baraa, ma petite fille, ta patience, ta bonté, ta douceur, ton sourire et ta rassurante présence viennent comme un cadeau de Dieu pour couronner cette thèse !*

*À Ehsan, mon petit bébé, chérie, ma jolie poupée, mon cœur adoré. À toi, ma fille, plus qu'une étoile tu brilles. Je te veux princesse et tu es tendresse.*

*À mes parents ainsi que mes sœurs, malgré la distance vous êtes dans mon cœur.*

# Remerciements

Cette thèse a été le labeur de quatre ans de travail et la réalisation d'un rêve qui n'aurait probablement jamais été mené à terme sans le soutien d'un grand nombre de personnes que je tiens vivement et très sincèrement à remercier.

Je tiens à remercier, en premier lieu, Dieu. Qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je voudrais ensuite adresser mes remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Nouredine AÏT HOCINE, Professeur à l'INSA Centre Val de Loire (Blois), qui a bien voulu me diriger durant ce travail. Je lui adresse ma reconnaissance pour ses qualités pédagogiques et scientifiques, ses conseils et ses commentaires, qui m'ont été très utiles. Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans ses encouragements, sa confiance, sa sympathie et sa patience. Je vous remercie, Professeur, d'avoir cru en mes capacités tout au long de ces années.

Ma reconnaissance va également à mon deuxième encadrant Monsieur Pascal MÉDÉRIC, Maître de Conférences - HDR à l'Université de Bretagne Occidentale (Brest).

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Narayanaswami RANGANATHAN, Professeur à l'Université François Rabelais de Tours (UFRT), et à Monsieur Florian Lacroix, Maître de Conférences à l'UFRT, pour m'avoir accueillie au sein, respectivement, du Laboratoire de Mécanique et Rhéologie (LMR) et du Centre d'Etude et de Recherche sur les Matériaux Elastomères (CERMEL).

Je vous remercie tous pour les conseils que vous m'avez donnés à plusieurs reprises et pour la confiance que vous m'avez accordée en acceptant de vous engager dans ce travail doctoral, avec beaucoup d'attention et de bienveillance. J'aimerais également leur dire à quel point j'ai apprécié leur grande disponibilité.

Une gratitude particulière va à M. Abdellah TOUGUI, Maître de Conférences - HDR à l'UFRT. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je voudrais également exprimer ma gratitude aux membres du jury, d'avoir accepté de juger ce travail. Merci à Monsieur GLOAGUEN Jean-Michel, Professeur de l'Université Lille, et Monsieur LE PLUART Loïc, Maître de Conférences HDR de l'Université de Caen, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur GAUTIER Gaël, Professeur de l'INSA Centre Val de Loire, et à Madame ZANNI-DEFFARGES Marie-Pierre, Ingénieure de recherche de l'Université de Tours, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de collaboration entre deux laboratoires de recherches : le Laboratoire de Mécanique et Rhéologie de l'UFRT et le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB), équipe Rhéologie, Brest.

Un remerciement particulier va à la technicienne du laboratoire, Agathe CHAUVIN à qui je dédie ces quelques mots simples et sincères : « Merci d'avoir été là pour me soutenir à tout moment. Tu étais une vraie sœur. Je te remercie énormément, de tout mon cœur, pour ton accompagnement de tous les jours. Ce travail doit beaucoup à ton amitié avec moi ».

Je remercie très chaleureusement Marie-Pierre DEFFARGE, pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés à plusieurs reprises sur la partie mécanique, et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de lire et d'examiner le manuscrit de ce travail.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement M. Patrice MEROZ, pour ses qualités humaines et pour m'avoir fait profiter de ses connaissances dans le domaine de la chimie.

Mes remerciements s'adressent également à Mme Nathalie POIROT qui m'a accueillie au sein de son équipe de recherche de l'IUT de Blois, au laboratoire « Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies » (GREMAN). Votre soutien, votre gentillesse et votre précieuse aide sur la partie thermique ont été pour moi une source de courage et de confiance.

Je voudrais également remercier M. Pierre Raynal pour m'avoir aidé à réaliser les clichés en microscopie. Il a toujours été disponible pour d'intenses discussions.

Je n'oublie pas l'aide de Saïd SEG HAR et Jean-Louis POISSON dont le travail m'a permis d'approfondir certains points de ma thèse. Qu'ils en soient remerciés

Ma reconnaissance va à ceux qui m'ont plus particulièrement soutenu durant ce travail doctoral : tous les membres de ma famille. Je ne serais jamais parvenue à cette étape majeure de mon cheminement personnel et professionnel, le dépôt de ma thèse de doctorat, sans votre soutien.

Mes chers enfants, Taqwa, Libya, Maria Baraa et Ehsan ! Tous les mots du monde ne sauraient capables d'exprimer l'immense amour que je vous porte ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour les sacrifices que vous avez fait pour la réalisation de mon rêve.

À Mon mari, Hassan, parce que mon bien-être ne serait pas possible sans toi, je te remercie infiniment de m'avoir permis d'être MAMA de la très jolie FILLE : Ehssan. Merci également pour ton soutien et ton réconfort durant cette thèse et bien avant. Tu m'as si longuement accompagnée et épaulée tout au long de cette aventure et fait bénéficier de tes conseils avec une telle généreuse patience ! Ces quelques lignes ne pourront jamais suffire à t'exprimer mon dévouement et mon respect les plus profonds.

Ma reconnaissance va particulièrement à mon père et à ma mère, à qui je pense souvent et pour qui je prie Dieu de me les préserver. Malgré la distance qui nous sépare, je suis sur que vous êtes fiers de moi.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à mes sœurs et belles sœurs qui ont contribué, grâce à leur amour et leurs encouragements, à la réalisation de cette thèse.

Je ne peux pas oublier d'associer à la réussite de ce travail la bonne humeur de mes collègues du CERMEL, Chloé VALANTIN, Christophe CRUANES, Mathieu VENIN et Alexis DELATTRE.

Les années de cette thèse étaient l'occasion pour moi de connaître les vrais amis, en dehors de tout cadre professionnel. Mes pensées vont vers Hasna GERBEAU, Enas IBRAHIM et Wafa MOHAMMAD dont les mots m'orientaient vers le réconfort et m'assuraient de la confiance en mes capacités. Votre compagnie quotidienne a fait de mon séjour en France des moments de joie et des souvenirs heureux.

Toutes les lettres de cette thèse portent une partie de l'amour de ces personnes qui m'entourent et j'espère fort bien avoir pu être à la hauteur de leur amour et de leurs soutiens.

Je m'excuse auprès de ceux dont le nom n'apparaît pas ici. Au fond de moi, je les assure que je ne les ai pas oubliés.

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez tous fondés en moi. Je vous rends hommage par ce modeste travail.

Enfin, merci à toutes les personnes qui ont rendu possible cette thèse, ce rêve qui devient aujourd'hui réel...

## Résumé en français

Les nanocomposites suscitent un intérêt croissant depuis leur développement dans les années 90 par Toyota. Par conséquent, l'amélioration des propriétés de ce type de matériaux est un enjeu fort tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. Cette amélioration peut passer par un choix pertinent des charges renforçantes ajoutées à la matrice notamment en ce qui concerne le type, la géométrie, la proportion et le traitement de ces charges. L'optimisation des paramètres d'élaboration du mélange y joue aussi un rôle important.

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'identification et à la compréhension des mécanismes à l'origine du renforcement des matrices thermoplastiques par des nanocharges. Cet aspect est abordé à travers l'étude des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites formés d'une matrice Polyamide 12 (PA12) chargées par des nanoparticules d'argile organiquement modifiée. Plus précisément, nous avons analysé les effets de la fraction massique des charges et du vieillissement naturel sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques de ces nanocomposites. L'influence des conditions de mélangeage sur ces propriétés ont aussi été examinées. Nous avons particulièrement mis l'accent sur l'identification des liens qui existent entre les propriétés macroscopiques et la structure des nanocomposites. Nous avons aussi fait une étude comparative des propriétés viscoélastiques de ces matériaux à l'état fondu et à l'état solide, ce qui représente une des originalités forte de ce travail.

**Mots Clefs :** Nanocomposites, Polyamide 12, Cloisite<sup>®</sup> 30B, propriétés physiques, propriétés mécaniques, DMTA

## Résumé en anglais

Nanocomposites are interestingly growing since their development in the 1990s by Toyota Company. Therefore, improving the properties of such materials is a major issue from fundamental and industrial point of view. This improvement can pass through a relevant choice of reinforcing loads added to the matrix particularly regarding the type, geometry, the proportion, and the treatment of these fillers. The processing parameters of the mixture play also a key role.

The objective of this work is to contribute to the identification and understanding of the mechanisms at the origin of the reinforcing thermoplastic matrices by nanofillers. This aspect presented through the study of the thermal and mechanical properties of nanocomposites formed by a polyamide 12 (PA12) matrix filled with organically modified clay nanoparticles. More specifically, we analysed the effects of the filler mass fraction and environmental aging on structural, thermal and mechanical properties of these nanocomposites. The mixing conditions on these properties were also examined. A particular attention has been paid to the study of relationships between the macroscopic properties and the structure of nanocomposites. Viscoelastic properties of these materials in both melt and solid states were compared, which represents one of the originalities of this work.

**Keywords :** Nanocomposites, Polyamide 12, Cloisite<sup>®</sup> 30B, physical properties, mechanical properties, DMTA

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	3
Résumé en français.....	7
<b>Table des matières</b> .....	9
<b>Liste des tableaux</b> .....	12
<b>Liste des figures</b> .....	13
Introduction .....	18
1 CHAPITRE I : Bibliographie.....	22
1.1 Les nanocomposites .....	23
1.2 Le polymère.....	24
1.2.1 Le Polyamide.....	25
1.2.2 Le Polyamide 12 (PA 12).....	26
1.3 Les charges .....	27
1.3.1 Les nanocharges .....	27
1.3.2 L'argile .....	28
1.3.3 Structure et propriétés des argiles de la famille smectite.....	28
1.3.4 La Montmorillonite .....	29
1.3.5 Avantages de l'incorporation de l'argile dans une matrice.....	33
1.4 Microcomposites conventionnels et nanocomposites .....	33
1.4.1 Microcomposites conventionnels.....	33
1.4.2 Nanocomposites intercalés.....	34
1.4.3 Nanocomposite exfolié.....	34
1.5 Techniques d'élaboration des nanocomposites .....	35
1.5.1 Mélangeage en solution.....	36
1.5.2 Polymérisation in situ.....	36
1.5.3 Mise en œuvre dans le polymère fondu .....	37
1.6 Techniques de caractérisations structurale et physico-chimique des nanocomposites 38	
1.6.1 La microscopie électronique à balayage .....	39
1.6.2 La diffraction des rayons X.....	40
1.6.3 La microscopie électronique en transmission .....	41
1.6.4 Analyse spectrométrique : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ...	42
1.7 Techniques de caractérisation macroscopique .....	43

1.7.1	Caractérisations thermiques .....	43
1.7.2	Caractérisations rhéologiques à l'état fondu .....	44
1.7.3	Caractérisations mécaniques à l'état solide.....	45
1.8	Conclusion.....	47
2	CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales.....	48
2.1	Matériaux .....	49
2.2	Techniques expérimentales .....	51
2.2.1	Elaboration .....	51
2.2.2	Caractérisation.....	56
3	CHAPITRE III : Caractérisations structurale, thermique et mécanique des nanocomposites PA12/C30B : effet du taux de charge.....	71
3.1	Introduction .....	72
3.2	Effet du taux de charge sur la structure des nanocomposites.....	72
3.2.1	Caractérisation par MEB .....	72
3.2.2	Caractérisation par MET .....	74
3.2.3	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	76
3.2.4	Caractérisation par spectroscopie IRTF .....	77
3.3	Effet du taux de charge sur les propriétés thermiques des nanocomposites .....	82
3.3.1	Analyse thermogravimétrique .....	82
3.3.2	Analyse Thermique Différentielle.....	85
3.4	Caractérisations des propriétés mécaniques.....	89
3.4.1	Analyse mécanique dynamique.....	89
3.4.2	Essais de relaxation .....	101
3.5	Effet de la fraction d'argile sur le vieillissement des nanocomposites .....	103
3.5.1	Propriétés thermiques.....	104
3.5.2	Propriétés mécaniques.....	106
3.6	Conclusion.....	108
4	CHAPITRE IV : Effet des conditions de mélangeage sur les propriétés des nanocomposites PA12/C30B.....	111
4.1	Introduction .....	112
4.2	Effet des conditions de mélangeage sur la structure des nanocomposites .....	113
4.2.1	Caractérisation par microscopie électronique à balayage .....	113
4.2.2	Caractérisation par microscopie électronique en transmission .....	114

4.2.3	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	117
4.2.4	Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	118
4.3	Effet des conditions de mélangeage sur les propriétés thermiques.....	123
4.3.1	Analyse thermogravimétrique .....	123
4.3.2	Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	129
4.4	Effet des conditions de mélangeage sur le comportement mécaniques .....	130
4.4.1	Analyse mécanique dynamique.....	130
4.4.2	Essais de relaxation .....	142
4.5	Conclusion.....	145
	Conclusion Générale – Perspectives .....	148
	Résumé .....	167
	Résumé en anglais .....	167

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Formule générale d'une demi-maille des principales argiles appartenant au groupe des smectites.....	29
Tableau 2.1 : Les principales caractéristiques du PA12 Rilsan® AECHVO.....	49
Tableau 2.2 : Les matériaux PA12/C30B analysés.....	56
Tableau 2.3 : Les fractions massiques d'argiles introduite ( $\phi$ ), résiduelle mesurée ( $\phi_{rm}$ ) et mesurée ( $\phi_m$ ), pour les nanocomposites mélangés à 100tr/min pendant 6 min, à 200°C.....	63
Tableau 3.1 : La densité spécifique correspondant à différentes fractions massiques.....	76
Tableau 3.2 : Températures de dégradation à 50% de masse résiduelle, $T_{50\%}$ , et de début de dégradation, $T_{début}$ , pour les différents systèmes .....	83
Tableau 3.3 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites.....	88
Tableau 3.4 : modules de conservation $E'$ (à -20 et 100°C), et tangentes d'angles de perte $\delta$ et la température de transition vitreuse pour les matériaux PA12/C30B.....	100
Tableau 3.5 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites, vieillis et étuvés.....	105
Tableau 3.6 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites, vieillis et non étuvés.....	105
Tableau 4.1: correspondance conditions d'élaboration/énergie mécanique spécifique de mélangeage.....	112
Tableau 4.2 : Densité spécifique correspondant aux nanocomposites chargés à 1% ou 5% de C30B, préparés sous différentes conditions de mélangeage.....	116
Tableau 4.3: Les fractions massiques d'argiles introduite ( $\phi$ ), résiduelle mesurée, ( $\phi_{rm}$ ) et mesurée ( $\phi_m$ ) à 130KJ/kg.....	125
Tableau 4.4 : Les fractions massiques d'argiles introduite ( $\phi$ ), résiduelle mesurée, ( $\phi_{rm}$ ) et mesurée ( $\phi_m$ ) à 3150 KJ/kg.....	125
Tableau 4.5 : Températures de début de dégradation, $T_{début}$ , des nanocomposites, pour les trois conditions d'élaboration.....	126
Tableau 4.6 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites préparés à 130 kJ/kg.....	129
Tableau 4.7 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites préparés à 3150 kJ/kg....	129
Tableau 4.8 : modules de conservation $E'$ mesurés à -20°C et 100°C, température de la transition vitreuse et maximum de $\tan\delta$ , pour les nanocomposites préparés à 130 kJ/kg et 3150 kJ/kg.....	141

## Liste des figures

Figure 1.1 : Formule chimique du polyamide 12 .....	26
Figure 1.2 : Absorption d'eau (en % de masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant. ....	27
Figure 1.3 : Microstructure de la montmorillonite .....	29
Figure 1.4 : Structure cristallographique de la montmorillonite .....	30
Figure 1.5 : Ammonium quaternaire utilisé dans la fabrication de la Cloisite® 30B. ....	32
Figure 1.6 : Microcomposite polymère-argile.....	34
Figure 1.7 : Représentation schématique d'une structure intercalée d'un nanocomposite polymère/argile.....	34
Figure 1.8 : Représentation schématique d'une structure exfoliée d'un nanocomposite polymère/argile.....	35
Figure 1.9 : principe de mélangeage en solution.....	36
Figure 1.10 : principe de polymérisation in situ.....	37
Figure 1.11 : principe de mélangeage à l'état fondu .....	38
Figure 1.12 : Schéma illustrant la loi de Bragg.....	40
Figure 2.1 : Structure cristallographique du feuillet de montmorillonite.....	50
Figure 2.2 : Diffractogramme de la Cloisite® 30B.....	51
Figure 2.3 : Broyeur à couteaux « FRITSCH Pulverisette 15 ».....	52
Figure 2.4 : Mélangeur interne Haake Rheomix 600.....	53
Figure 2.5 : Profil géométrique des pales.....	53
Figure 2.6 : Exemple d'évolution du couple et de la température en fonction du temps pendant le mélangeage.....	53
Figure 2.7 : Presse hydraulique DARRAGON.....	55
Figure 2.8 : Mise en forme sous presse.....	55
Figure 2.9 : Pression exercée pendant la mise en forme sous presse.....	56
Figure 2.10 : Plaque de nanocomposite.....	56
Figure 2.11 : Microscopie électronique à balayage.....	57

Figure 2.12 : (a) Microscope électronique en transmission JEOL JEM-1230 et (b) ultracryomicrotome LEICA EM FC6.....	58
Figure 2.13 : Illustration des clichés MET obtenus dans ce travail (a) et ceux obtenus par Razafinimaro (2006) (b) : nanocomposites PA12/1%C30B. ....	59
Figure 2.14 : Appareil ATR (Attenuated Total Reflectance).....	60
Figure 2.15 : Appareil TG-ATD (PERKIN ELMER).....	61
Figure 2.16 : Courbe ATG et la dérivée de la Cloisite <sup>®</sup> 30B. ....	62
Figure 2.17 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites.....	62
Figure 2.18 : Appareil ATD. ....	64
Figure 2.19 : la perte d'eau en fonction du temps. ....	65
Figure 2.20 : Viscoanalyseur Metravib VA4000 : (a) vue globale (b) zoom sur le système de sollicitation. ....	67
Figure 2.21 : Exemple d'évolutions de E' et tanδ en fonction de la température d'un polymère. ....	68
Figure 2.22 : Dimensions de l'éprouvette. ....	69
Figure 3.1 : Clichés MEB des nanocomposites à (a) $\phi = 1\%$ , (b) 5% et (c) 10% d'argile.....	73
Figure 3.2 : Analyse chimique des nanocomposites observés au MEB.....	73
Figure 3.3 : Clichés MET du nanocomposite à (a) 1%de C30B, (b) 2% de C30B, (c) 3% de C30B et (d) 5% de C30B.....	75
Figure 3.4 : Diffractogrammes du PA12 et des nanocomposites PA12/C30B (Razafinimaro, 2006).....	77
Figure 3.5 : Spectre IRTF de la charge argileuse.....	79
Figure 3.6 : Spectre IRTF de la matrice PA12.....	79
Figure 3.7 : Spectre IRTF des nanocomposites.....	81
Figure 3.8 : Spectre IRTF des nanocomposites (zoom de la figure 3.7).....	81
Figure 3.9 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites.....	83
Figure 3.10 : Température de début de dégradation en fonction de la fraction massique d'argile.....	84
Figure 3.11 : Dérivées des courbes ATG du PA12 et des nanocomposites. ....	85
Figure 3.12 : Thermogrammes de fusion (phase de chauffage). ....	87

Figure 3.13 : Thermogrammes de cristallisation (phase de refroidissement). .....	87
Figure 3.14 : Représentation semi-logarithmique du module de conservation en fonction de la déformation .....	90
Figure 3.15 : Représentation semi-logarithmique du module de perte en fonction de la déformation pour le PA12 et les nanocomposites. ....	91
Figure 3.16 : Évolution de $\tan\delta$ en fonction de la déformation pour le PA12 et les nanocomposites. ....	92
Figure 3.17 : Déformation limite en fonction de la fraction massique $\phi_m$ . ....	93
Figure 3.18 : Module de conservation du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence. ....	95
Figure 3.19 : Module de conservation du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence : zoom entre 0 et 5Hz.....	95
Figure 3.20 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences.....	96
Figure 3.21 : Module de perte du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence. ....	97
Figure 3.22 : Module de perte du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence : zoom entre 0 et 5Hz.....	98
Figure 3.23 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences.....	99
Figure 3.24 : Module élastique et $\tan\delta$ en fonction de la température. ....	100
Figure 3.25 : Relaxation relative des nanocomposites PA12/C30B. ....	102
Figure 3.26 : Contrainte relative moyenne mesurée après 5min d'essai de relaxation. ....	102
Figure 3.27 : Courbe DSC pour la matrice PA12 et les nanocomposites. ....	104
Figure 3.28 : Module de conservaion en fonction de la deformation. ....	107
Figure 3.29 : Module de perte en fonction de la deformation.....	108
Figure 4.1 : Clichés MEB des nanocomposites, pour $\Phi = 1\%$ (à gauche, indice 1) et $\Phi = 5\%$ (à droite, indice 2) : a) $E_s = 130$ kJ/kg ; b) $E_s = 1260$ kJ/kg ; c) $E_s = 3150$ kJ/kg. ....	113
Figure 4.2 : Clichés MET des nanocomposites, pour $\Phi = 1\%$ à gauche (indice 1) et $\Phi = 5\%$ à droite (indice 2) : a) $E_s = 130$ kJ/kg ; b) $E_s = 1260$ kJ/kg ; c) $E_s = 3150$ kJ/kg. ....	115
Figure 4.3 : Densité spécifique des nanocomposites chargés de 1% et 5% de fractions massiques de Cloisite préparés à différentes conditions de mélange. ....	116

Figure 4.4 : Diffractogrammes des nanocomposites PA12/5% C30B préparés respectivement à 130 kJ/kg, 1260 kJ/kg et 3150 kJ/kg. ....	117
Figure 4.5 : Spectre IRTF de la Cloisite <sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à $E_s = 130$ kJ/kg. ....	119
Figure 4.6 : Spectre IRTF de la Cloisite <sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à $E_s = 130$ kJ/kg : zoom de la bande proche de $1470\text{ cm}^{-1}$ . ....	119
Figure 4.7 : Spectre IRTF de la Cloisite <sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à $E_s = 130$ kJ/kg : zoom de la bande proche de $2920\text{ cm}^{-1}$ . ....	120
Figure 4.8 : Spectre IRTF de la Cloisite <sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à $E_s = 3150$ kJ/kg. ....	121
Figure 4.9 : Spectre IRTF de la Cloisite <sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à $E_s = 3150$ kJ/kg : zoom de la bande proche de $1470\text{ cm}^{-1}$ . ....	121
Figure 4.10 : Spectre IRTF de la Cloisite <sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à $E_s = 3150$ kJ/kg : zoom de la bande proche de $2920\text{ cm}^{-1}$ . ....	122
Figure 4.11 : Spectre IRTF des nanocomposites avec 10% d'argile, élaborés à 130kJ/kg, 1260kJ/kg et 3150kJ/kg : zoom sur les bandes entre $1200\text{ cm}^{-1}$ à $3000\text{ cm}^{-1}$ . ....	122
Figure 4.12 : Spectre IRTF des nanocomposites avec 10% d'argile, élaborés à 130kJ/kg, 1260kJ/kg et 3150kJ/kg : zoom sur les bandes entre $900\text{ cm}^{-1}$ à $1200\text{ cm}^{-1}$ . ....	123
Figure 4.13 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites à 130kJ/kg. ....	124
Figure 4.14 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites à 3150kJ/kg. ....	125
Figure 4.15 : Température de début de dégradation en fonction de la fraction massique d'argile. ....	126
Figure 4.16 : Dérivées des courbes ATG du PA12 et des nanocomposites élaborés à 130kJ/kg. ....	128
Figure 4.17 : Dérivées des courbes ATG du PA12 et des nanocomposites élaborés à 3150kJ/kg. ....	128
Figure 4.18 : Module de conservation en fonction de la déformation à $E_s = 130$ kJ/kg. ....	130
Figure 4.19 : Module de conservation en fonction de la déformation à $E_s = 1350$ kJ/kg. ....	131
Figure 4.20 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique de C30B pour les trois conditions de mélangeage. ....	132

Figure 4.21 : Déformation limite $\epsilon_{c,E'}$ en fonction de la fraction massique pour les trois conditions de mélangeage.....	133
Figure 4.22 : Module de perte en fonction de la déformation à $E_s= 130$ kJ/kg. ....	134
Figure 4.23 : Module de perte en fonction de la déformation à $E_s = 3150$ kJ/kg.....	135
Figure 4.24 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique de C30B, à 1Hz, pour les trois conditions de mélangeage.....	135
Figure 4.25 : Déformation limite $\epsilon_{c,E'}$ en fonction de la fraction massique pour les trois conditions de mélangeage.....	136
Figure 4.26 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites élaborés à $E_s= 130$ kJ/kg.....	137
Figure 4.27 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites à $E_s= 3150$ kJ/kg.....	137
Figure 4.28 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites élaborés à $E_s= 130$ kJ/kg.....	138
Figure 4.29 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites à $E_s= 3150$ kJ/kg. ....	139
Figure 4.30 : Module élastique et $\tan\delta$ en fonction de la température, à 1Hz, pour le nanocomposite élaboré à 130 kJ/kg : $\phi_m = 0\%, 1\%, 5\%$ et $10\%$ .....	140
Figure 4.31 : Module élastique et $\tan\delta$ en fonction de la température, à 1Hz, pour le nanocomposite élaboré à 3150 kJ/kg : $\phi_m = 0\%, 1\%, 5\%$ et $10\%$ .....	140
Figure 4.32 : module de conservation et $\tan\delta$ en fonction de la température, pour les nanocomposites PA12/10%C30B élaborés suivant les trois conditions de mélangeage. ....	142
Figure 4.33 : Relaxation relative des nanocomposites PA12/C30B élaborés à 130 kJ/kg.....	143
Figure 4.34 : Relaxation relative des nanocomposites PA12/C30B élaborés à 3150 kJ/kg...	144
Figure 4.35 : Contrainte relative moyenne mesurée au bout de 5min d'essai de relaxation..	144

---

# **Introduction**

---

Le passage des microparticules aux nanoparticules a apporté des changements profonds concernant les propriétés physiques des matériaux. Les nanocomposites, mélanges de polymères et de nanoparticules inorganiques de différentes formes, dont au moins une dimension est nanométrique, ont suscité un intérêt croissant grâce aux combinaisons de propriétés intéressantes qu'ils présentent. Les nanocomposites polymère/charges argileuses lamellaires ont été utilisés, pour la première fois, dans les années 90 par Toyota. L'introduction de ce type de nanocharges dans des matrices thermoplastiques s'est alors développée.

L'amélioration des propriétés des matériaux polymères est devenue un enjeu tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. Il a été montré, durant ces dernières années, que cette amélioration pouvait passer par l'ajout de nanocharges lamellaires à ces matrices (Ray, et al., 2003). La littérature a clairement montré que pour obtenir des nanocharges lamellaires argileuses dans une matrice thermoplastique, l'utilisation d'argiles gonflantes, de type montmorillonite par exemple, organiquement modifiée est nécessaire dans des matrices polaires, tel que le polyamide (Fornes, et al., 2004; Aubry, et al., 2005). Cette condition n'est pas suffisante lorsqu'il s'agit des matrices apolaires, de type polyoléfin. En effet, dans ce dernier cas, l'ajout d'un compatibilisant est obligatoire (Lertwimolnun, et al., 2005; Hotta, et al., 2004). Lorsqu'elles sont judicieusement choisies, les conditions d'élaboration à l'état fondu des nanocomposites thermoplastique/argile organiquement modifiée, favorisent une structure intercalée et/ou exfoliée (Dennis, et al., 2001; Médéric, et al., 2009), améliorant ainsi les propriétés d'usage du matériau. Pour des nanocomposites à matrice polyamide chargée de nanoparticules, des effets de renforcements mécaniques ont été observés sur le module d'Young, la limite élastique et le comportement à la rupture de ces matrices (Reichert, et al., 2000; Wang, et al., 1998; Yu, et al., 2004; Yoo, et al., 2010; Mishra, et al., 2009; Kojima, et al., 1993). D'autres propriétés d'usage de ce type de matériaux, comme les propriétés barrière à la diffusion (Alexandre, et al., 2009) et de tenue au feu (Samyn, et al., 2008), ont aussi été étudiées.

Pour relier les propriétés macroscopiques aux propriétés structurales à l'échelle nanométrique, il est impératif de comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'association matrice/charges. Ces mécanismes restent, à ce jour, assez méconnus. Cependant, il est de plus en plus admis que les propriétés de renforcement, d'effet barrière et de retard au feu des nanocomposites à matrice thermoplastique chargée de nanoplaquettes argileuses, sont dues à trois facteurs : le

degré d'exfoliation des charges argileuses, la disposition spatiale des charges dans la matrice (la qualité de la dispersion) et l'interaction polymère/charge. Il est très délicat de dissocier les effets de ces facteurs et donc de les analyser séparément. En effet, la nature de l'interaction polymère/charge va conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice et leur degré d'exfoliation. Une interaction faible conduit à des structures microcomposites, alors que d'une forte interaction résulte une structure constituée majoritairement de nanoparticules, feuillets individualisés et petits empilements de feuillets intercalés de chaînes de polymère. En fait, les interactions matrice/charge, mais aussi les conditions d'élaboration des matériaux, qui gouvernent les phénomènes de dispersion, d'intercalation et d'exfoliation dont résultent les propriétés d'usage, conduisent généralement à des structures complexes multi-échelles.

La particularité des systèmes nanocomposites est de présenter une aire interfaciale entre la matrice et les charges plus importante comparativement à leurs homologues microcomposites, à taux de charges équivalents. Certaines études ont été menées sur l'interphase, notamment sur sa nature, son épaisseur et son influence sur les propriétés du matériau (Rong, et al., 2004; Aït Hocine, et al., 2008). Ces études ont montré que l'interphase semble jouer un rôle prépondérant dans le comportement macroscopique des nanocomposites.

Aujourd'hui, un des enjeux dans l'analyse des nanocomposites est l'identification et la compréhension des mécanismes à l'origine de leur renforcement. Dans ce travail de thèse, cet aspect est abordé à travers l'étude des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites Polyamide 12 / nanocharges d'argile organiquement modifiée. L'accent est mis sur les relations entre les propriétés d'usage et la structure des nanocomposites. Une autre originalité de ce travail réside dans l'analyse comparative des propriétés viscoélastiques de ces matériaux à l'état fondu et à l'état solide.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente quelques généralités sur les nanocomposites à matrice polymère. Il donne aussi un aperçu sur les techniques de caractérisation structurale, thermique, rhéologique et mécanique des nanocomposites. Un intérêt particulier est porté sur les propriétés viscoélastiques de ces matériaux à l'état solide et à l'état fondu.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des caractéristiques physico-chimiques des matériaux étudiés, constitués d'une matrice polyamide 12 (PA12) chargée à différentes

fractions massiques de nanoparticules lamellaires de montmorillonite organiquement modifiée. Dans ce chapitre, sont aussi décrits le procédé d'élaboration de ces nanocomposites, ainsi que les techniques et les analyses menées pour caractériser leurs structures et leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Le troisième chapitre fait état des effets de la fraction massique des charges et du vieillissement à l'air libre et à l'ambiante des nanocomposites sur leurs propriétés structurales, thermiques et mécaniques.

Dans le quatrième et dernier chapitre, est analysée l'influence des conditions de mélangeage sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des nanocomposites PA12/nanocharges d'argile.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui dresse un bilan des résultats principaux obtenus et par des perspectives qui donnent quelques pistes intéressantes d'investigations futures.

---

**CHAPITRE I :**  
**Bibliographie**

---

## 1.1 Les nanocomposites

Un nanocomposite est constitué de deux éléments : une matrice qui peut être un polymère et des charges de taille nanométrique jouant le rôle de renfort. Le terme « nanocomposite » a été utilisé pour la première fois il y a environ 20 ans pour décrire des matériaux biphasés dont une phase dispersée a une dimension nanométrique.

Le premier nanocomposite, formé d'une matrice polyamide chargée de nanoparticules argileuses, a été étudié en 1976 (Cho, et al., 2001). L'intérêt industriel pour les nanocomposites polymère/argile a été initié par le groupe Toyota, dans les années 90 (Usukia, et al., 1993). En effet, les études menées par ce groupe ont montré que l'ajout de nanoparticules d'argile dans une matrice en polyamide 6 (PA6) améliore considérablement les propriétés d'usage de cette matrice (Kojima, et al., 1993). Ces travaux ont contribué à l'engouement des scientifiques et des industriels pour les nanocomposites, durant ces deux dernières décennies.

Il existe diverses catégories de polymères et divers types de charges, conduisant à un grand nombre de systèmes nanocomposites formés de phases minérales, organiques ou d'un mélange organo/inorganique dit hybride. Aujourd'hui, le développement de tels matériaux a été élargi, à une large gamme de polymères techniques : le polypropylène (Kawasumi, et al., 1997), le polystyrène (Fu, et al., 2001), le polyvinylchloride (Wan, et al., 2003), l'acrylonitrile butadiène styrène (Jang, et al., 2001), le polyméthylméthacrylate (Okamoto, et al., 2000), le poly(téréphtalate d'éthylène) (Zhanga, et al., 2003), le copolymère éthylène-acétate de vinyle (Alexandre, et al., 2001), le polyacrylonitrile (Carrado, et al., 1998), le polycarbonate (Xinyu, et al., 2000), l'oxyde de polyéthylène (Krawiec, et al., 1995), la résine époxy (Brown, et al., 2000), le polyimide (Chang, et al., 2001), le polycaprolactone (Hao, et al., 2003), la résine phénolique (Choi, et al., 2000), le poly-phénylènevinylène (Lee, et al., 2002), le polypyrrole (Honga, et al., 2001), le caoutchouc (Wu, et al., 2001), l'amidon (Park, et al., 2002) et le polyuréthane (Chen, et al., 2000).

Parmi les particules, de différentes natures et de différentes formes, qui améliorent les propriétés des matrices polymères, on peut citer les nanoparticules argileuses lamellaires. Celles-ci conduisent à l'augmentation des caractéristiques mécaniques (Hambir, et al., 2001; Ke, et al., 2005; Yu, et al., 2004), jouent le rôle de barrière contre le feu (Messersmith, et al., 1993) et la diffusion de gaz ou de vapeur (Gilman, et al., 2000), et améliorent les propriétés

thermiques (Messersmith, et al., 1993; Kojima, et al., 1993). Par ailleurs, les nanocomposites notamment les mélanges polymère/argile, sont plus légers que les composites traditionnels qui, pour atteindre des propriétés d'usage données, nécessitent un ajout de charges plus élevé (Okamoto, 2006).

De nombreux travaux de la littérature montrent que les nanocomposites, contenant moins de 5% en masse de nanoparticules d'argile lamellaires traitées chimiquement en surface, présentent des propriétés macroscopiques semblables à celles de composites conventionnels ayant des fractions massiques de 30 à 40% (Bélanger, et al., 2006). Ceci est lié, en partie, au fait que les nanocomposites présentent une aire interfaciale matrice/charge élevée.

## 1.2 Le polymère

Les polymères sont des assemblages de chaînes macromoléculaires constituées de plusieurs milliers de motifs monomères assemblés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

On peut distinguer trois sortes de polymères : les homopolymères, les copolymères et les polymères réticulés. Les homopolymères sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant d'un seul monomère. Les copolymères sont des polymères composés de deux ou de plusieurs monomères différents. Les polymères réticulés sont des polymères où les macromolécules s'enchaînent dans les trois directions de l'espace grâce à des ponts covalents.

Les polymères peuvent aussi être classés selon leurs propriétés thermomécaniques :

- les polymères thermoplastiques qui deviennent malléables avec l'apport de chaleur,
- les polymères thermodurcissables qui deviennent durs de façon irréversible sous l'action de chaleur en présence de certains réactifs.
- les élastomères qui ont la propriété de se déformer de manière réversible.

Sous l'effet de la chaleur, les molécules d'un polymère se séparent les unes des autres : c'est la fusion du polymère.

Pendant la solidification du polymère, on peut avoir deux comportements :

- Si les macromolécules restent comme elles sont sans ordre particulier jusqu'à la solidification complète de la matière, on dit que la matière a une structure amorphe.

- Si les molécules s'arrangent partiellement les unes par rapport aux autres, en créant un ordre jusqu'à la solidification complète de la matière, on dit que la matière a une structure semi-cristalline.

### 1.2.1 Le Polyamide

Un polyamide est un thermoplastique contenant des fonctions amides  $-CO-NH-$  résultant d'une réaction de polycondensation entre les fonctions acide carboxylique et amine.

En 1927, la société américaine *Du Pont de Nemours* a lancé des études sur la synthèse des polymères à longues chaînes. Le polyamide 6-6 fut ainsi découvert en 1936 et sa production à l'échelle industrielle débuta en 1938. Parallèlement, Paul Schlack, un chimiste allemand, obtient, par ouverture puis polycondensation d'un caprolactame (amine cyclique), une résine polyamide à six atomes de carbone, baptisée perlon. Le polyamide (PA) fut rapidement utilisé dans l'industrie textile, en particulier pour la fabrication des toiles de parachute. Il fut connu par la suite sous le nom de nylon.

Depuis, la famille des polyamides s'est agrandie et les producteurs sont nombreux. La consommation a augmenté de façon significative ces dernières années notamment dans l'industrie automobile.

Les polyamides sont des polymères à structures semi-cristallines, qui présentent de bonnes propriétés physiques et mécaniques. La concentration en fonction « amide » et la régularité de leurs espacements conditionnent les propriétés du matériau. La température de fusion  $T_f$  augmente avec la concentration en fonction « amide ».

Les polyamides sont des matériaux souvent sensibles à l'humidité du fait de la présence de groupements polaires dans leur structure. Les propriétés physiques et mécaniques peuvent donc être affectées par les conditions de stockage et de mise en œuvre. Ils sont également assujettis à l'oxydation à haute température et ont une résistance limitée au feu. Pour pallier cette dernière défaillance, on pourrait utiliser des ignifugeants à partir de composés halogénés (bromés ou chlorés) ou bien de composés inorganiques.

## 1.2.2 Le Polyamide 12 (PA 12)

Le PA 12 fait partie de la famille des polyamides dont les chaînes aliphatiques sont longues. Il présente en particulier un point de fusion et une résistance mécanique plus faibles que le polyamide 6 (PA 6) (Phang, et al., 2005).

Le polyamide 12 (Figure 1.1) est, comme la plupart des polyamides, largement utilisé dans de nombreux domaines industriels (Guerin, 1994) : le transport, l'électronique, la mécanique,...



Figure 1.1 : Formule chimique du polyamide 12

Le polyamide présente une large variété de propriétés mécaniques qui est dû à la particularité de ce type de matériau de pouvoir former des liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires, au niveau des groupements amides. Ces interactions électrostatiques se font entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (atome d'azote), et un groupement polaire comportant un atome fortement électronégatif (oxygène).

Ces liaisons mettent en jeu des énergies élevées car elles font intervenir des moments dipolaires importants. L'énergie cohésive des polyamides est ainsi beaucoup plus importante que celle d'autres polymères, tels que le Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le Polystyrène (PS), le Poly(chlorure de vinyle) (PVC), ou encore le Polyéthylène (PE).

Cette caractéristique est à l'origine de bonnes propriétés mécaniques (tenue en fatigue, résistance au choc ou à l'abrasion), d'une résistance aux solvants élevée et d'une bonne résistance aux huiles ainsi qu'aux graisses, même à hautes températures. Grâce à ces caractéristiques, ce type de matériau est largement utilisé dans l'industrie notamment dans le domaine du transport.

Les polyamides présentent un caractère hydrophile. Toutefois, le polyamide 12 absorbe une faible quantité d'eau en conditions humides, en comparaison aux autres polyamides. En effet, la quantité d'eau absorbée par un polyamide sera d'autant plus grande que la proportion de groupements amides sera élevée, i.e. que le nombre d'atomes de carbone entre deux groupements amides sera faible. C'est pourquoi, le PA12, de par ses 11 carbones entre chaque fonction amide, présente une faible reprise en eau (< 2%), même en environnement humide, comme l'indique la Figure 1.2, (ELF, 1997).

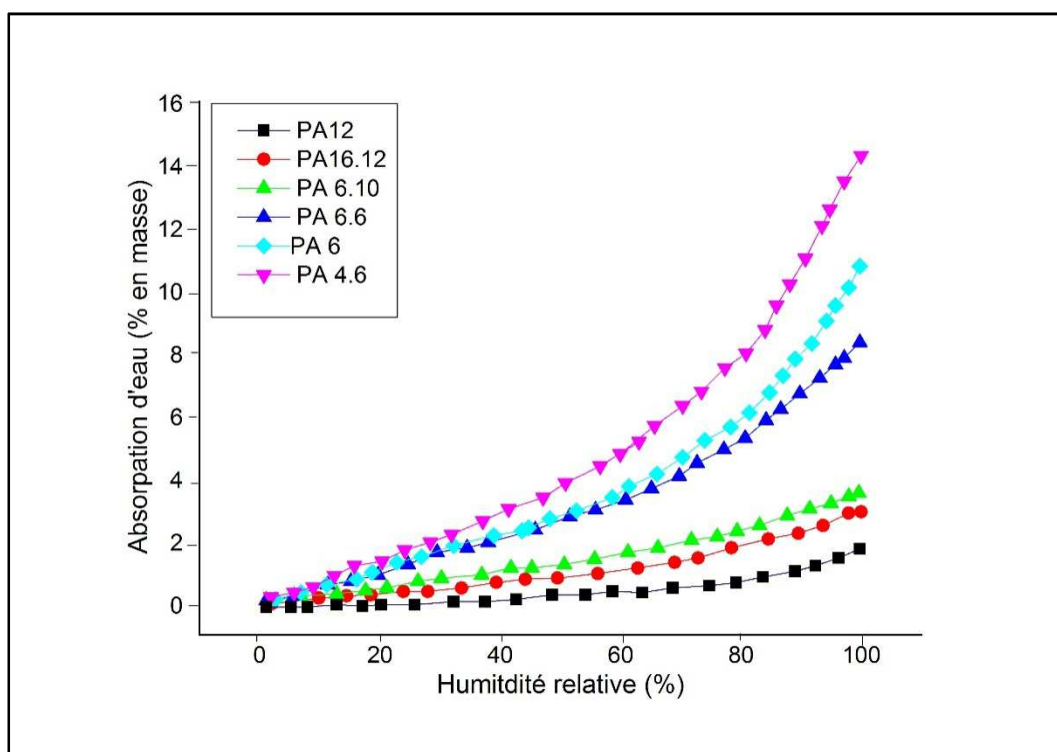


Figure 1.2 : Absorption d'eau (en % de masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant.

## 1.3 Les charges

En pratique, différents types de charges (silice, argile, whiskers, noirs de carbone, nanotubes de carbone...) peuvent être utilisés pour élaborer des nanocomposites. La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés, notamment la tenue mécanique. Plusieurs paramètres caractérisent les charges : leur géométrie (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion des charges dans une matrice polymère.

### 1.3.1 Les nanocharges

On utilise différents types de nanorenforts classés selon leur géométrie :

- des nanoparticules, souvent de forme sphérique et de quelques nanomètres de diamètre : silice, noir de carbone, particules colloïdales, ...
- des nanofils (nanotubes de carbone) ou nanofibres (fibres de polyester), de longueur variable et de quelques nanomètres de diamètre

- des nanofeuillets, d'une longueur de l'ordre du micromètre et d'épaisseur de l'ordre du nanomètre : silicates lamellaires naturelles ou synthétiques.

### **1.3.2 L'argile**

L'argile appartient à la famille des roches silicatées. Les silicates forment le groupe de minéraux le plus abondant dans la nature. Ils représentent 40% des minéraux connus. C'est une roche sédimentaire formée par l'accumulation de débris rocheux sous l'action de l'érosion. Les roches argileuses sont constituées de fines particules minérales ne dépassant pas une taille de 2 micromètres. Douce au toucher lorsqu'elle est sèche et malléable lorsqu'elle est humide, l'homme a su, dès l'antiquité, tirer profit de ses propriétés pour s'en servir dans sa vie de tous les jours.

### **1.3.3 Structure et propriétés des argiles de la famille smectite**

Les argiles les plus répandues sont les phyllosilicates ou smectites qui sont des minéraux du groupe des silicates construits par empilement de couches tétraédriques « T » où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes « basaux »), le quatrième sommet (l'oxygène « apical ») étant reliée à une couche octaédrique « O » occupée par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti, Li,...). Elles ont une structure cristalline et se présentent sous forme de particules élémentaires constituées d'empilements de quelques feuillets d'épaisseur nanométrique, feuillets possédant donc un facteur de forme important leur conférant une grande surface spécifique. Ce sont les silicates les plus utilisés pour l'obtention de nanocomposites à matrice polymère. Ils appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1 (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres). Cette famille comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite mais aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite, la laponite ou la magadite (Pu, et al., 1997).

Le Tableau 1.1 donne la formule générale d'une demi-maille des principales argiles naturelles appartenant au groupe des smectites.

Nous allons restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite, type d'argile que nous allons mélanger à un PA12 pour élaborer les nanocomposites que nous avons étudiés dans ce travail de thèse.

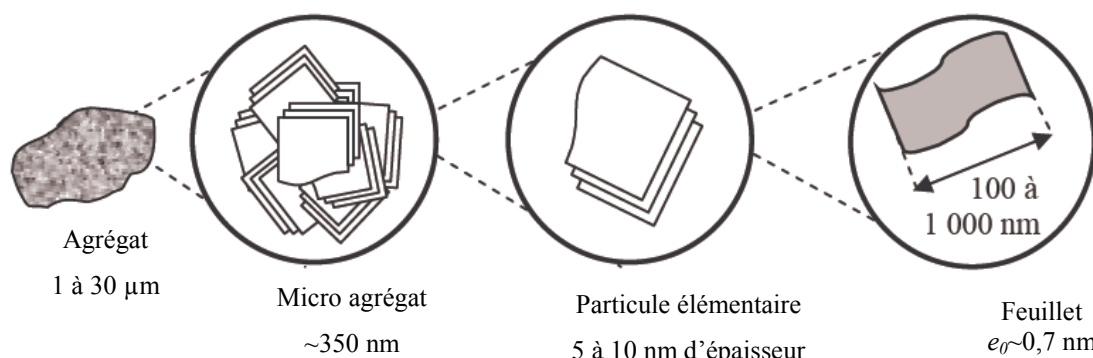
**Tableau 1.1 : Formule générale d'une demi-maille des principales argiles appartenant au groupe des smectites.**

<b>Minéral</b>	<b>Formule générale d'une demi-maille</b>
Montmorillonite	$Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
Hectorite	$[Mg_{2,67}Li_{0,33}(Na_{0,33})]Si_4O_{10}(H_2O)_2$
Saponite	$Mg_3[Al_{0,33}(Na_{0,33})Si_{3,67}]O_{10}(OH)_2$

### 1.3.4 La Montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat (1847). La montmorillonite est une argile très répandue. Ceci représente l'une des raisons de son utilisation dans le domaine des nanocomposites. La montmorillonite est aussi convoitée pour sa haute capacité d'échange cationique, son excellente tendance au gonflement, son rapport de forme élevé et sa facilité de modification chimique (Xi, et al., 2005).

Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires. Ces particules sont elles-mêmes constituées par l'empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire ou galerie. D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat (Figure 1.3) (Sylvain, 2004).

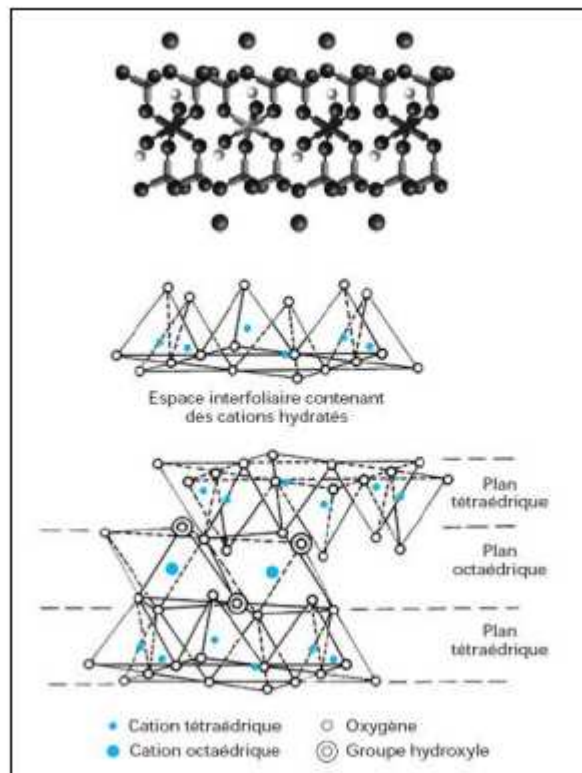


**Figure 1.3 : Microstructure de la montmorillonite**

#### - Le feuillet

Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique

ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (Figure 1.4). Les cations sont essentiellement de type  $\text{Si}^{4+}$  dans les sites tétraédriques et  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites octaédriques. En couches octaédrique et tétraédrique, existent des substitutions isomorphiques des cations par d'autres cations ( $\text{Al}^{3+}$  est remplacé le plus souvent par  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). Cela a pour conséquence de rompre l'électroneutralité du feuillet. La présence de cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électroneutralité de la particule.



**Figure 1.4 : Structure cristallographique de la montmorillonite**

*- La particule primaire*

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire (tactoides). La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van-der-Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

*- L'agrégat*

Enfin, l'assemblage des particules primaires d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30 $\mu\text{m}$ ), appelés agrégats. L'argile qui est utilisée pour élaborer des

nanocomposites, se présente sous forme de poudre d'agrégats, plus ou moins agglomérés (Gloaguen, et al., 2006).

#### **1.3.4.1 Modification de la Montmorillonite**

Dans la plupart des cas, il est nécessaire de modifier l'argile avant de la disperser dans la matrice polymère. En effet, l'argile est fortement hydrophile et donc incompatible avec la majorité des matrices polymères généralement organophiles. La modification de l'argile a donc pour but de rendre l'argile organophile, afin de permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries formées par les feuillets. Une simple réaction d'échange permet d'effectuer cette modification en s'appuyant sur la Capacité d'Echange Cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) par des cations organiques de taille plus importante (porteurs en général de longues chaînes alkyles). L'échange de ces cations va avoir pour conséquence d'augmenter la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi l'intercalation des macromolécules d'un polymère jouant le rôle de matrice dans un nanocomposite. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles, notamment quand cette dernière est polaire. Les cations organiques jouent le rôle de surfactant. Les surfactants les plus couramment utilisés lors de l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère sont des ions alkylammonium car ils sont facilement échangeables avec les cations compensateurs. La montmorillonite modifiée par des ions alkylammonium devient suffisamment organophile pour se disperser dans un solvant organique polaire tel que le chloroforme. De manière générale, les cations utilisés sont des amines aliphatiques primaires de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  placées en milieu acide afin de protoner la fonction amine. Suivant sa longueur, la chaîne alkyle va adopter des conformations différentes, ce qui va modifier l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile. Deux paramètres jouent un rôle prépondérant dans la conformation adoptée par le surfactant : la capacité d'échange cationique, qui agit sur la densité de cations à la surface du feuillet, et la longueur de la chaîne alkyle, qui influe sur la distance séparant les feuillets.

Plusieurs études ont été menées sur la modification de l'argile en particulier sur les différents types d'agents de surface organiques (Xu, et al., 1995; Calderon, et al., 2008). La plupart de ces études ont insisté sur l'importance de l'espace interfoliaire de l'argile contrôlé par la disposition des molécules de surfactant en termes de longueur de la chaîne, de densité de

charge et de quantité adsorbée (Bergay, et al., 2006; Lee, et al., 2002; Boo, et al., 2006; Xu, et al., 2006; Gherardi, 1998).

#### 1.3.4.2 La Cloisite® 30B

La Cloisite® 30B, utilisée dans ce travail de thèse, est une montmorillonite sodique, de la famille des smectites, chimiquement modifiée afin de la rendre organophile.

L'avantage principal de la montmorillonite est qu'elle présente une surface spécifique moyenne très importante. Les propriétés visées par les nanomatériaux polymères/C30B ne peuvent être obtenues que si les nanoplaquettes d'argile sont bien dispersées dans la matrice polymère. L'objectif est d'aboutir à une exfoliation (séparation) maximale des feuillets. Pour cela, nous avons vu précédemment qu'il est nécessaire de modifier organiquement l'argile pour la rendre compatible avec la matrice polymère généralement organophile. Ceci est possible grâce à la capacité d'échange cationique que l'argile possède. L'une des caractéristiques les plus attrayantes de la montmorillonite, est sa grande capacité d'échange cationique (CEC) comparativement aux autres phyllosilicates. La CEC de la montmorillonite se situe généralement entre 80 et 150meq/100g. C'est cette capacité d'échange qui facilite le remplacement des cations compensateurs par des cations organiques de façon à rendre la montmorillonite plus ou moins compatible avec une matrice polymère polaire.

Le cation utilisé dans le traitement organophile pour la Cloisite® 30B est un alkylammonium quaternaire de type méthyle-(hydroxyethyl)2-tallowalkyl ammonium, dont la formule est donnée dans la Figure 1.5. Le terme "tallowalkyl" désigne une chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée possédant entre 14 et 18 atomes de carbone. Ce cation présente une bonne affinité pour les chaînes de polyamide grâce aux possibilités de liaisons hydrogène entre le groupement amide du polyamide et les groupements hydroxydes portés par les ammoniums quaternaires.

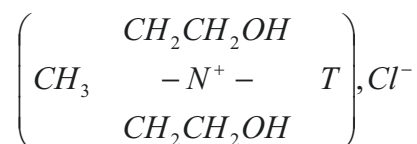


Figure 1.5 : Ammonium quaternaire utilisé dans la fabrication de la Cloisite® 30B.

### **1.3.5 Avantages de l'incorporation de l'argile dans une matrice**

Par l'insertion d'une argile dans un polymère, on cherche à améliorer les propriétés de la matrice (Alexandre, et al., 2000) notamment ses caractéristiques mécaniques et sa résistance thermique. On cherche aussi à modifier les propriétés optiques et à augmenter l'effet barrière aux liquides ou aux gaz de cette matrice. La biodégradabilité ou le caractère de recyclage du matériau font aussi parti des objectifs visés. L'optimisation de toutes ces propriétés va évidemment de pair avec le souhait de diminuer le prix du matériau.

Bien que l'argile naturelle, en abondance dans la nature, puisse être très bon marché, son traitement chimique nécessaire pour l'obtention d'un nanocomposite à matrice thermoplastique, accroît le coût de la charge et rend celle-ci bien plus chère que les charges traditionnelles. Toutefois, la réduction des quantités de charges utilisées dans l'élaboration d'un nanocomposite peut rendre son prix compétitif (Giannelis, 1996).

Des recherches ont été menées principalement sur le nanocomposite polyamide 6/montmorillonite organiquement modifiée (Fornes, et al., 2001; Fornes, et al., 2002; Shah, et al., 2004; Fornes, et al., 2004; Cho, et al., 2001). Il existe, relativement, moins d'études sur les nanocomposites impliquant d'autres polyamides, comme le Polyamide 12 (Phang, et al., 2005; McNally, et al., 2003; Meng, et al., 2007; Médéric, et al., 2005) ou le Polyamide 11 (Liu, et al., 2001; Zhang, et al., 2006).

## **1.4 Microcomposites conventionnels et nanocomposites**

Il existe deux grandes catégories de composites : les microcomposites conventionnels et les nanocomposites.

### **1.4.1 Microcomposites conventionnels**

Dans les microcomposites conventionnels, les chaînes de polymère ne pénètrent pas dans les galeries de l'argile lors de l'élaboration (Alexandre, et al., 2000). Les particules d'argile sont présentes dans la matrice sous forme d'agglomérats (Figure 1.6) qui fragilisent le matériau car ces agglomérats représentent des sites privilégiés de concentration de contraintes.

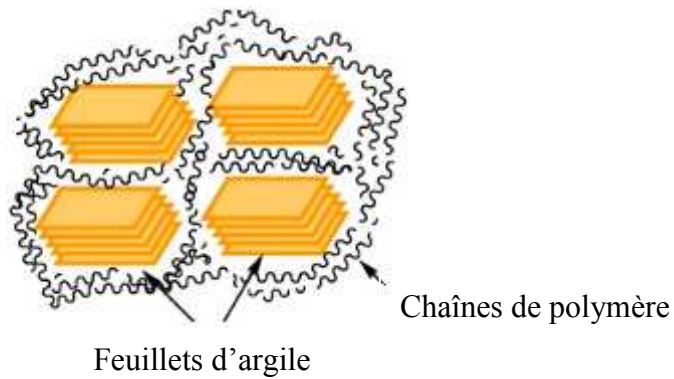


Figure 1.6 : Microcomposite polymère-argile

### 1.4.2 Nanocomposites intercalés

Une structure est dite « intercalée » lorsque les chaînes de la matrice polymère pénètrent dans les galeries d'argile lors de l'élaboration (Figure 1.7). Cette structure a été observée par plusieurs chercheurs dans les nanocomposites (Samakande, et al., 2008).

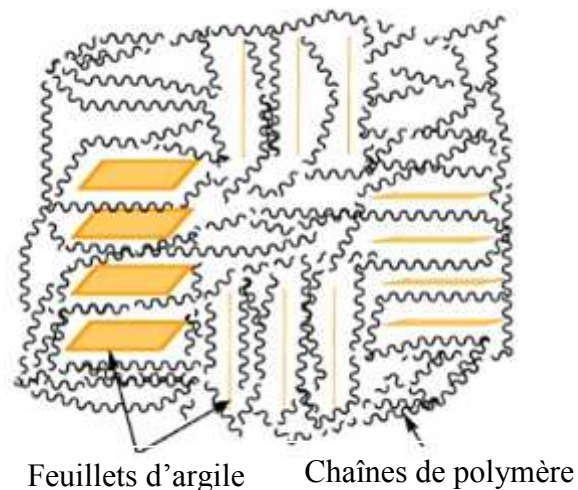
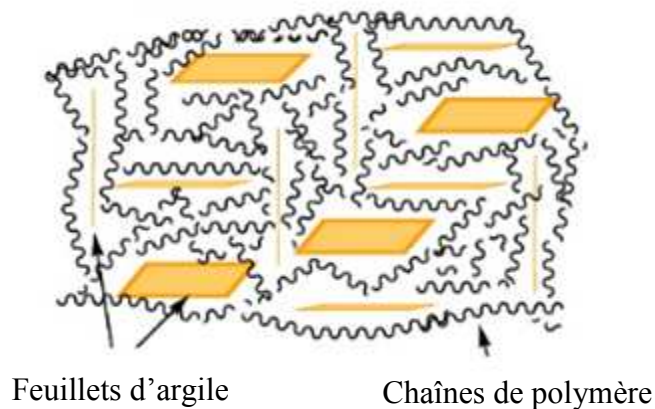


Figure 1.7 : Représentation schématique d'une structure intercalée d'un nanocomposite polymère/argile

### 1.4.3 Nanocomposite exfolié

Une structure exfoliée présente une distribution plus ou moins désordonnée de feuillets individuels d'argile dans la matrice, comme illustré sur la Figure 1.8 (Krishnamoorti, et al., 2001). La séparation complète des feuillets est difficile à obtenir. Les chercheurs s'accordent généralement sur le fait, parfois à tort, sans se soucier de l'état de l'interface matrice/charge, qu'une structure exfoliée est celle qui améliore le mieux les propriétés d'usage de la matrice. En effet, la dégradation de l'interface matrice/charge, due par exemple à des conditions de mélangeage trop sévères, a été évoquée pour expliquer les propriétés

rhéologiques décevantes d'un nanocomposite polyamide 12 / Cloisite® 30B à structure exfoliée (Médéric, et al., 2006).



**Figure 1.8 : Représentation schématique d'une structure exfoliée d'un nanocomposite polymère/argile**

Le degré de dispersion des particules renforçantes dans une matrice polymère détermine la structure des nanocomposites. Théoriquement, cette structure est soit microcomposite, soit intercalée, soit exfoliée. Dans la pratique, le contrôle de l'obtention de ces trois types de structures n'étant pas évident, elles cohabitent pour donner une structure multi-échelles complexe, en partie exfoliée et en partie formée de petits empilements de feuillets intercalés de chaînes de polymère ou/et d'agrégats argileux. Cette structure multi-échelle a été reportée dans la littérature, pour des nanocomposites à matrice polyamide chargée de particules de montmorillonite organiquement modifiée (Fornes, et al., 2004; Médéric, et al., 2009). La plus dominante de ces structures dans un composite aura la plus grande influence sur les propriétés du matériau.

## 1.5 Techniques d'élaboration des nanocomposites

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymère. Les principales sont :

- le mélangeage direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant),
- la polymérisation in situ en présence de nanoparticules,
- le mélangeage par fusion du polymère.

Ces techniques sont détaillées ci-dessous, en considérant les nanocomposites polymères/nanoparticules d'argile.

### 1.5.1 Mélangeage en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les feuillets d'argile dans un solvant dans lequel le polymère est soluble (Figure 1.9).

L'argile préalablement modifiée est mélangée à un solvant adéquat. Etant donné les faibles forces (non covalentes) mises en jeu dans l'empilement des feuillets, ce solvant disperse aisément les nanofeuillets. Le polymère est lui aussi dissout dans le même solvant. Le mélange des deux solutions permet donc au polymère de venir s'absorber et s'intercaler entre les lamelles d'argile. Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation sous vide du solvant. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'élaborer des nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Par contre, son inconvénient est qu'elle est difficilement applicable dans le milieu industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

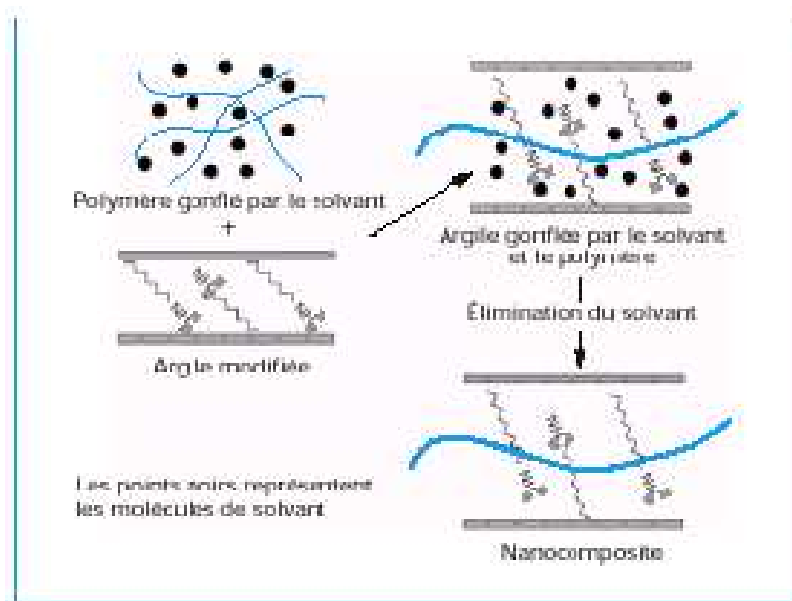
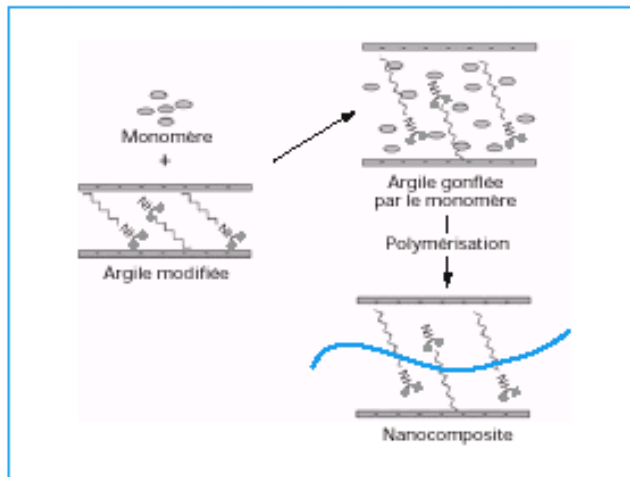


Figure 1.9 : principe de mélangeage en solution

### 1.5.2 Polymérisation in situ

Cette technique de préparation de nanocomposites consiste à polymériser le ou les monomères en présence de nanoparticules (Figure 1.10).



**Figure 1.10 : principe de polymérisation in situ**

Ce mode de préparation permet, entre autres, de réaliser des nanocomposites à base de matrices thermodurcissables comme les résines époxydes et polyuréthane. Il permet aussi d'effectuer un greffage entre la nanoparticule et le polymère dans le cas où la nanocharge a été modifiée par fonction chimique capable de polymériser ou capable d'amorcer/catalyser la réaction de polymérisation. Dans le cas de la montmorillonite, il est impératif d'adapter l'agent modifiant (organomodifiant) au monomère sélectionné. En effet, la dispersion nanométrique des nanofeuillets d'argile à surface organomodifié impose, dans un premier temps, l'intercalation de la matrice au sein des galeries de cette argile. La polymérisation conduit ensuite à la délamination, voire l'exfoliation, des couches de silicates. Historiquement, cette technique a été utilisée par les chercheurs de Toyota en 1989 afin de préparer les premiers nanocomposites à base de montmorillonite dans du polyamide 6.

### **1.5.3 Mise en œuvre dans le polymère fondu**

Le principe est de mélanger le polymère thermoplastique à l'état fondu avec l'argile, de préférence, préalablement modifiée. Les paramètres du mélangeage, effectué à l'aide d'une extrudeuse ou d'un mélangeur interne, influent sur la dispersion des nanoparticules d'argile. Dans ces conditions, s'il y a une interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argiles, le polymère pénètre dans l'espace interfoliaire et forme un nanocomposite intercalé ou exfolié, comme montré sur la Figure 1.11 (Vaia, et al., 1997).

Cependant le mélangeage simple de certains polymères, comme les polyoléfines, avec une argile modifiée n'est parfois pas suffisant. En effet, l'apolarité de ce polymère conduit à une mauvaise interaction matrice/charge d'argile et ne permet donc pas une bonne intercalation.

Pour ce type de polymère, il est alors nécessaire soit de prétraiter aussi le polymère par greffage chimique (anhydride maléique : substituant polaire), soit d'utiliser des copolymères.

L'obtention de composites par mélangeage d'un polymère fondu et de renforts est la méthode préférée des industriels en raison de sa simplicité et de sa rentabilité. En effet, l'élaboration par intercalation à l'état fondu est une technique qui ne présente pas d'étape de synthèse et s'adapte bien aux procédés de mises en forme classiques. C'est donc celle qui sera utilisée dans cette étude.

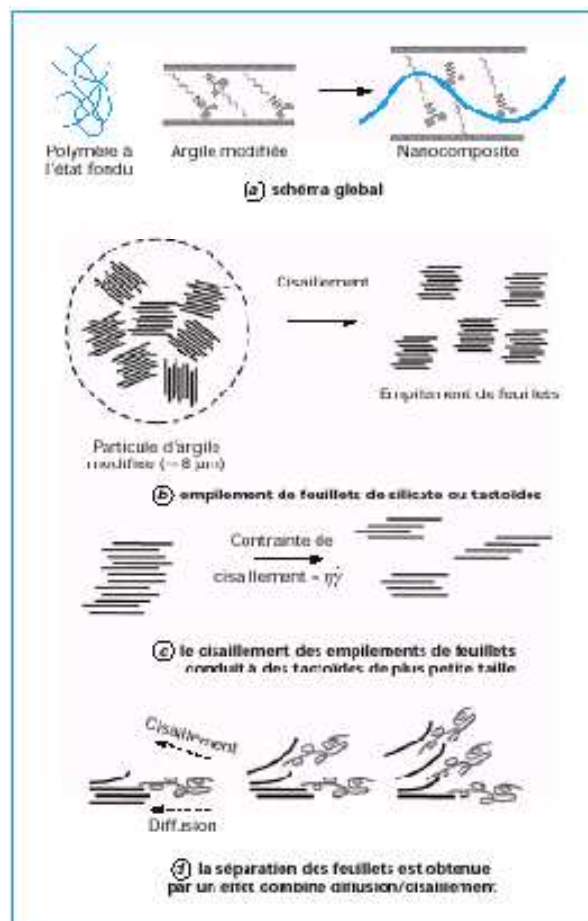


Figure 1.11 : principe de mélangeage à l'état fondu

## 1.6 Techniques de caractérisations structurale et physico-chimique des nanocomposites

Les propriétés des nanocomposites dépendant de la bonne dispersion des charges dans la matrice, il est alors important d'utiliser et de développer des techniques fiables de caractérisation de la dispersion des nanocharges. La structure des nanocomposites peut-être

caractérisée par des techniques de microscopie : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Microscopie Electronique en Transmission (MET), la Microscopie à Force Atomique (en anglais : Atomic Force Microscopy « AFM ») et la microscopie confocale. De nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par Diffraction de Rayons X (DRX) avec des observations faites en microscopie électronique (Morgan, et al., 2003; Wagener, et al., 2003; García-López, et al., 2003). Ces techniques permettent de caractériser qualitativement et/ou quantitativement des paramètres structuraux tels que l'exfoliation, l'intercalation, la dispersion et l'orientation des particules ainsi que les porosités à l'interface matrice/charge. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et, à un degré moindre, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), sont aussi des techniques utilisées dans la caractérisation des nanocomposites (VanderHart, et al., 2001; Davis, et al., 2003). Seules les techniques utilisées dans ce travail seront présentées dans ce chapitre.

### **1.6.1 La microscopie électronique à balayage**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons/matière.

Dans un microscope électronique à balayage, le faisceau d'électrons émis par le canon est focalisé par l'optique électronique en un point à la surface de l'échantillon. Du fait des interactions électrons-matière au voisinage du point d'impact, plusieurs signaux sont émis, principalement des électrons secondaires (de basse énergie) et des électrons rétrodiffusés (de haute énergie), ainsi qu'un rayonnement X de fluorescence. Le signal en électrons secondaires est surtout sensible au relief de la surface de l'échantillon, tandis que le signal en électrons rétrodiffusés l'est plutôt aux différences de numéro atomique entre différentes phases. Pour former une image, le faisceau est balayé sur la surface de l'échantillon selon un motif de grille et l'intensité du signal d'intérêt est mesurée en chaque point, ce qui donne la valeur du pixel correspondant dans l'image. Le MEB permet de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon, et ainsi de caractériser à l'échelle micrométrique la structure d'un matériau.

Dans le cas des nanocomposites, la microscopie électronique à balayage est très peu utilisée, l'échelle d'observation n'étant pas adaptée à la structure de ces matériaux. Toutefois, dans ce travail, les clichés MEB sont prélevés pour détecter la présence éventuelle de gros agrégats ou

d'imperfections structurales visibles à l'échelle microscopique, telles que des cavités ou des corps étrangers.

## 1.6.2 La diffraction des rayons X

La Diffractométrie des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière (Langfordy, et al., 1996; Jenkins, et al., 2012).

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible de photons X. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

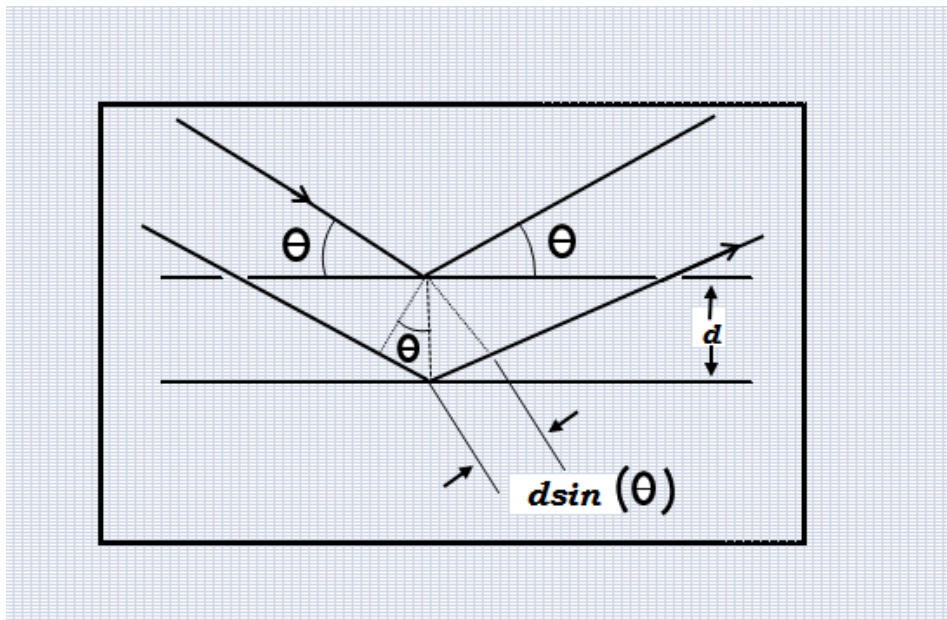


Figure 1.12 : Schéma illustrant la loi de Bragg

Les directions suivant lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction » (Figure 1.12), peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2 d_{001} \sin(\theta) = n \lambda, \quad 1.1$$

avec  $d$  la distance inter-réticulaire c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  l'angle d'incidence des Rayons X,  $n$  l'ordre de réflexion (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

La DRX nous permet d'évaluer l'écartement des feuillets d'argile, avant et après le traitement organophile ainsi que lorsque cette argile est incorporée dans une matrice polymère. En effet, la position de la réflexion (001) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité  $d_{001}$  qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfoliaire. Connaissant l'épaisseur d'un feuillet ( $\sim 1\text{nm}$ ), il est aisé d'évaluer l'écartement d'un groupement de feuillets. Cette relation peut donc être utilisée pour calculer respectivement la distance interfoliaire, dans le cas de structures intercalées régulières, se manifestant par des pics de diffraction étroits et bien définis. Lorsque la structure est exfoliée, les diffractogrammes ne font plus apparaître de pics de diffraction. Dans le cas le plus fréquent où coexistent une structure exfoliée et une structure intercalée, des pics très larges et émoussés sont observés mais sont plus délicats à exploiter (Vaia, et al., 1997; Eckel, et al., 2004).

### **1.6.3 La microscopie électronique en transmission**

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique, très fréquemment utilisée, permettant d'observer la structure des nanocomposites à l'échelle du nanomètre. Le principal avantage que présente ce moyen d'analyse est la visualisation des particules grâce au contraste électronique existant avec la matrice. A partir des observations directes de l'échantillon, cette technique nous renseigne, qualitativement et quantitativement, sur l'état de dispersion des charges argileuses dans la matrice polymère ainsi que sur la structure des argiles, permettant ainsi de mieux analyser les propriétés macroscopiques du nanocomposite en lien avec la nanostructure (Nama, et al., 2001; Ajit, et al., 2002; Fornes, et al., 2003; Chavarria, et al., 2004; Médéric, et al., 2009). Ces observations sont très locales et doivent être répétées en un grand nombre de points pour en extraire des informations pertinentes sur la

structure de l'échantillon. Les clichés permettent notamment d'évaluer quantitativement les dimensions caractéristiques des particules d'argile, leur longueur et leur épaisseur (feuillet ou amas de feuillets). Ils offrent, par exemple, la possibilité d'évaluer le nombre de feuillets d'un amas (Okamoto, et al., 2003). Il est aussi possible de dénombrer les particules, mesurer leur espacement et estimer leur degré d'orientation (Chavarria, et al., 2004). Enfin, ils peuvent être utilisés pour quantifier le degré d'exfoliation, via le calcul de la densité spécifique de particules, rapport du nombre de particules par  $\mu\text{m}^2$  et de la fraction massique (Fornes, et al., 2001).

#### **1.6.4 Analyse spectrométrique : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette technique nécessite l'utilisation d'un cristal (diamant, Ge, ZnSe...) en contact avec l'échantillon. Le principe de cette technique est basé sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde dite « évanescente » dont le champ électrique s'atténue le long de la normale à la surface. Ce champ peut se coupler avec les modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans le matériau et donner lieu à une absorption. Le rayonnement non absorbé par l'échantillon est réfléchi vers le détecteur. Des abaques permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. L'intensité de l'absorption de la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

L'interface matrice/charge, très grande dans le cas des nanocomposites comparés aux microcomposites, à taux de charges équivalents, contrôle l'interaction matrice charge. Dans le cas de nanocomposites à base d'argile modifiée, le suivi de la dégradation du tensio-actif, qui modifie l'argile et qui est un paramètre clé de l'efficacité de l'interaction matrice/charge, a été réalisé en utilisant la spectroscopie IRTF (Xie, et al., 2001; Davis, et al., 2003). La spectroscopie IRTF permet donc de mieux appréhender l'efficacité de l'interface matrice/charge (Tannenbaum, et al., 2006; Uddin, et al., 2012) qui gouverne les propriétés macroscopiques du produit final. Par conséquent, certaines études se sont appuyées sur ce type de spectroscopie pour caractériser la dispersion de nanoplaquettes d'argile (Cole, 2008; Barbas, et al., 2012), voire pour estimer leur orientation dans une matrice thermoplastique (Cole, 2008; Ijdo, et al., 2006). Dans un article consacré aux nanocomposites

PA6/nanoparticules de montmorillonite (Loo, et al., 2003), les auteurs ont étudié la déformation des nanoparticules en utilisant cette technique spectroscopique.

## **1.7 Techniques de caractérisation macroscopique**

Depuis les années 90, un intérêt a été porté à l'élaboration, à la caractérisation et aux applications de matériaux nanocomposites thermoplastique/argile (Alexandre, et al., 2000; Ray, et al., 2003). En particulier, les propriétés thermiques (Tang, et al., 2003), mécaniques (Aït Hocine, et al., 2008) et de transport (Alexandre, et al., 2009) des nanocomposites ont été étudiées dans la littérature. Il est maintenant établi qu'un degré élevé de dispersion des nanoparticules dans une matrice thermoplastique ainsi qu'une bonne qualité de l'interface matrice/charge procurent aux nanocomposites des propriétés physiques améliorées, comparés aux microcomposites. A ce sujet, ce travail de thèse a pour objectif principal d'étudier les relations entre comportements macroscopiques et propriétés structurales des nanocomposites PA12/ Cloisite® 30B. Dans cette étude, les comportements macroscopiques seront abordés du point de vue thermique, en utilisant l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et du point de vue mécanique, en étudiant les propriétés mécaniques dynamiques à l'aide d'un Analyseur Thermomécanique Dynamique. Notons que cette approche « macro-micro » a déjà été menée, de façon approfondie, dans le cadre du couplage de la rhéométrie à l'état fondu avec des techniques de caractérisation structurale précédemment citées. Ceci amène à un autre point original de cette thèse qui est de tenter de comparer les propriétés viscoélastiques d'un même matériau à l'état fondu et à l'état solide.

### **1.7.1 Caractérisations thermiques**

La connaissance de la stabilité thermique est un point important de l'étude des nanocomposites à matrice thermoplastique chargée de particules d'argile modifiée, puisque ces matériaux sont mis en forme à des températures relativement élevées, en général quelques dizaines de degrés au-dessus de leur température de fusion. L'ATG est une des techniques qui permet l'étude de la stabilité thermique de ce type de matériaux, en particulier du tensioactif qui modifie l'argile (Uhl, et al., 2004). Elle est aussi utilisée pour déterminer, après calcination des échantillons, le taux massique de charges inorganiques réellement présent dans le mélange (McNally, et al., 2003).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, pour « Differential Scanning Calorimetry » en anglais) est très utilisée pour étudier l'influence des particules d'argile sur les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion (McNally, et al., 2003; Liu, et al., 2003). L'ATD, utilisée dans ce travail, est similaire à celle que l'on peut mener par DSC. Elle mesure les variations de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence, ce qui permet de remonter aux différentes températures de transition.

### **1.7.2 Caractérisations rhéologiques à l'état fondu**

La rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement ou des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. La caractérisation rhéologique des matériaux, basée sur la mesure de leur viscosité et de leur élasticité, intéresse depuis longtemps le milieu industriel (Walters, 1975), mais l'utilisation de la caractérisation rhéologique comme moyen d'investigation physique des matériaux est plus récente. Cette démarche, obligatoirement transverse puisque faisant appel à la complémentarité des approches rhéologique et physico-chimique, suscitent un engouement grandissant dans bon nombre de secteurs industriels.

Ainsi, les propriétés rhéologiques à l'état fondu des nanocomposites à matrice thermoplastique chargée de nanoparticules d'argile ont été étudiées, pour leur intérêt industriel, en particulier du point de vue de l'élaboration de ces matériaux, mais aussi pour leur intérêt scientifique, en termes de relations structure/comportement (Krishnamoorti, et al., 2001). La rhéologie à l'état fondu a fréquemment été utilisée en tant qu'outil de mesure indirect de la dispersion et de l'état de structuration des charges argileuses dans les thermoplastiques (Solomon, et al., 2001), souvent en complément des techniques de microscopie et de rayons X. Elle a surtout apporté une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de cette dispersion lors du mélangeage : intercalation, exfoliation et pelage des particules argileuses, illustrés sur la Figure 1.10 (Fornes, et al., 2001; Dennis, et al., 2001). Pour des nanocomposites à base de nanoplaquettes d'argile, la plupart des études menées en viscoélasticité linéaire, montrent un changement de comportement rhéologique à des fractions massiques d'argile très faibles, de l'ordre de 2%. Ce changement a été attribué à la formation d'un réseau de percolation tridimensionnel. La formation de ce réseau dès les faibles taux de charges s'explique par le rapport de forme élevé des nanoplaquettes d'argile (Utracki, et al., 2002; Hoffmann, et al., 2000). La mise en évidence des relations étroites et

complexes entre propriétés rhéologiques à l'état fondu et propriétés structurales multi-échelles de nanocomposites constitués d'une matrice PA12 chargée de Cloisite® 30B, soit les matériaux de cette étude, a été largement étudiée en-deçà et au-delà de cette fraction massique seuil. Il a été montré que les propriétés rhéologiques pouvaient être modulées en jouant non seulement sur le nombre, mais aussi sur la taille et la structure des particules d'argile, qui sont conditionnés par un paramètre d'élaboration : l'énergie mécanique de mélangeage spécifique (Médéric, et al., 2009). Toutefois, cette énergie qui dépend du produit du temps de mélangeage et du carré de la vitesse de rotation des pales, peut, si elle est trop élevée, dégrader l'interface matrice/charge (Médéric, et al., 2006) et conduire à des propriétés mécaniques à la rupture (Aït Hocine, et al., 2008) et de transport (Alexandre, et al., 2009) décevantes, notamment à forts taux de charges. Enfin, pour des fractions d'argile supérieures à la fraction seuil, les propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires de ces matériaux macroscopiquement structurés sont gouvernées par une structure composée de domaines, définis comme ensembles d'entités argileuses corrélées entre elles (Aubry, et al., 2005).

### **1.7.3 Caractérisations mécaniques à l'état solide**

D'un point de vue expérimental, les travaux publiés dans la littérature sur les nanocomposites à l'état solide, portent principalement sur l'influence du taux de charges sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Dans le cas des nanocomposites thermoplastique/argile, on s'est intéressé aux variations du module d'Young ainsi qu'à la contrainte et l'allongement à la rupture du matériau (Reichert, et al., 1998; Alexandre, et al., 2000; Fornes, et al., 2004; Cho, et al., 2001; Sur, et al., 2001; Pegoretti, et al., 2004; Aït Hocine, et al., 2008). Ces études montrent que les nanocomposites faiblement chargés, c'est-à-dire pour des fractions massiques d'argile inférieures à 2-3%, sont des concurrents, en termes de propriétés mécaniques, de leurs homologues composites nettement plus chargés. A ces fractions d'argile, l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice est significative lorsque celle-ci est renforcée par des nanoplaquettes d'argile à rapport de forme élevé, quand le nanocomposite est exfolié (Dennis, et al., 2001; Fornes, et al., 2004). Par contre, au-delà de cette fraction critique, les propriétés mécaniques à la rupture s'avèrent décevantes probablement en raison de la présence d'agrégats argileux qui sont autant de lieux de concentration de contraintes (Aït Hocine, et al., 2008). D'autres propriétés mécaniques des nanocomposites, comme la résistance au choc ont aussi été étudiées (Cho, et al., 2001). Certains travaux ont montré un bon accord entre les mesures du module d'Young obtenu par un essai de traction classique,

une technique de caractérisation macroscopique, et par une technique de nanoindentation qui détermine les propriétés mécaniques du matériau à l'échelle nanométrique (Zaidi, et al., 2010). Cette bonne corrélation des propriétés mécaniques aux échelles macro- et nanométriques a été attribuée au haut degré de dispersion des nanoplaquettes dans la matrice qui conduit à un composite plus au moins homogène.

L'analyse thermomécanique dynamique (en anglais : Dynamic Mechanical Thermal Analysis « DMTA ») est une technique où une déformation (ou contrainte) oscillatoire de petite amplitude est appliquée à un échantillon à l'état solide. Cet échantillon, de géométrie bien définie, peut être testé en faisant varier la contrainte, la déformation, la température ou la fréquence ; la réponse du matériau est enregistrée puis analysée, en termes de paramètres viscoélastiques (module de conservation et module de perte).

Poynting fut probablement le premier à faire des essais oscillatoires, au début du 20<sup>ème</sup> siècle (Poynting, 1909), pour évaluer l'élasticité d'un matériau. Depuis, ces essais ont été améliorés au fil du temps (Kimball, et al., 1926; Miller, 1966; Macosko, et al., 1971; Murayama, 1978; Read, et al., 1978; Nijenhuis, 1980), ce qui a conduit à la mise au point d'appareils modernes de type DMTA dans les années 90 (Gillham, et al., 1994). Plusieurs articles et ouvrages ont fait une synthèse sur le principe et les objectifs d'essais en DMTA (Lee, 2005). Cette technique a été utilisée par de nombreux auteurs pour étudier l'influence des nanocharges sur la transition vitreuse et la cristallinité des matériaux, à partir de la représentation des modules dynamiques en fonction de la température (Gloaguen, et al., 2001; Shelley, et al., 2001; Masenelli-Varlot, et al., 2002; Vlasveld, et al.).

Dans ce travail de thèse, notre idée est d'utiliser le large panel d'essais proposé par la DMTA pour aller bien au-delà de ce qui est rapporté dans la littérature et tenter de faire émerger des résultats originaux. Il s'agit plus précisément de soumettre les nanocomposites à des balayages en déformation, en fréquence et en température. Une démarche « nano-macro », similaire à celle décrite dans l'étude en rhéologie à l'état fondu (Cf. § 1.7.2), est mise en œuvre pour analyser les propriétés viscoélastiques du matériau, en rapport avec la nanostructure, et pour tenter d'identifier les possibles liens entre l'état fondu et l'état solide des nanocomposites étudiés.

## 1.8 Conclusion

Dans le premier chapitre bibliographique, nous avons présenté des généralités sur les nanocomposites à matrice polymère en mettant l'accent sur le type de nanocomposites étudié dans ce travail de thèse. Il s'agit des nanocomposites élaborés à partir d'un mélangeage à l'état fondu, d'une matrice thermoplastique PA12 et de nanoparticules d'argile de type montmorillonite organiquement modifiée, la Cloisite® 30B.

Nous avons aussi donné dans ce chapitre un aperçu sur les techniques d'élaboration et de caractérisations structurale, thermique, rhéologique et mécanique des nanocomposites.

Une démarche « nano-macro », permettant d'étudier les relations complexes entre structure et comportement macroscopique de ces matériaux, a été décrite. Elle s'appuie sur la confrontation entre la détermination des propriétés rhéologiques à l'état fondu, plus précisément des propriétés viscoélastiques linéaires des nanocomposites, et la description de la structure des échantillons. L'objectif de la thèse est donc de mettre en place, pour l'état solide des nanocomposites, une démarche similaire, à partir de mesures réalisées par analyse thermomécanique dynamique, en utilisant notamment des tests de balayage en déformation qui sont très peu développés dans la littérature et de balayage en fréquence qui n'y sont, à notre connaissance, jamais évoqués.

---

**CHAPITRE II :**  
**Matériaux et techniques expérimentales**

---

## 2.1 Matériaux

Les matériaux étudiés dans ce travail se composent d'une matrice polyamide 12 (PA12) renforcée par des particules lamellaires d'argile à différentes fractions massiques.

Le PA12 utilisé comme matrice est obtenu par polymérisation du laurylactame qui est un aminoacide dérivé de la transformation du pétrole brut. Il est fabriqué par la société ARKEMA sous la référence Rilsan® AECHVO. Tous les polyamides sont obtenus par polycondensation d'une fonction amine et d'une fonction acide. Ce grade, développé pour l'extrusion, a une masse molaire en nombre mesurée à 20000g/mol et une masse molaire en poids mesurée à 37000g/mol, correspondant à un indice de polymolécularité de 1,85. En considérant que le monomère a une masse molaire de 197 g/mol, ces données fournisseurs conduisent à un degré de polymérisation de 188. Les principales caractéristiques du PA12 utilisé dans cette étude sont récapitulées dans le Tableau 2.1.

**Tableau 2.1 : Les principales caractéristiques du PA12 Rilsan® AECHVO.**

masse molaire en nombre	20000g/mol
masse molaire en poids	37000g/mol
Température de fusion	183°C
Température de transition vitreuse (mesurée avec une DSC)	~40°C
viscosité Newtonienne à T=200°C	1600Pa.s
Masse volumique ( $\rho$ )	1,01g.cm <sup>-3</sup>

L'argile utilisée dans cette étude comme renfort, est une montmorillonite, référencée sous l'appellation Cloisite® 30B (C30B) et fournie par la Société Southern Clay Products (Gonzales, Texas, USA). Elle a une densité proche de 2. C'est une montmorillonite sodique chimiquement modifiée, appartenant à la famille des smectites. Cette charge possède une surface spécifique importante, allant de 600m<sup>2</sup>/g à 800m<sup>2</sup>/g, couplée à une très grande anémométrie (Rautureau, et al., 1982). La Figure 2.1 rappelle la structure cristallographique de la montmorillonite (Gherardi, 1998) et définit notamment les distances interréticulaire et interfoliaire de l'argile. Cette dernière est composée de feuillets élémentaires flexibles et relativement déformables, d'épaisseur nanométrique  $e_0 \sim 0,7\text{nm}$ , et de longueur caractéristique  $L$  variant de 100 à 1000nm, lui conférant un rapport de forme élevé,  $p=L/e_0$ , compris entre

140 et 1400. Cet avantage ne peut cependant être mis à profit totalement que si on arrive à exfolier dans la matrice cette argile en feuillets individuels, schématisés sur la Figure 2.1.

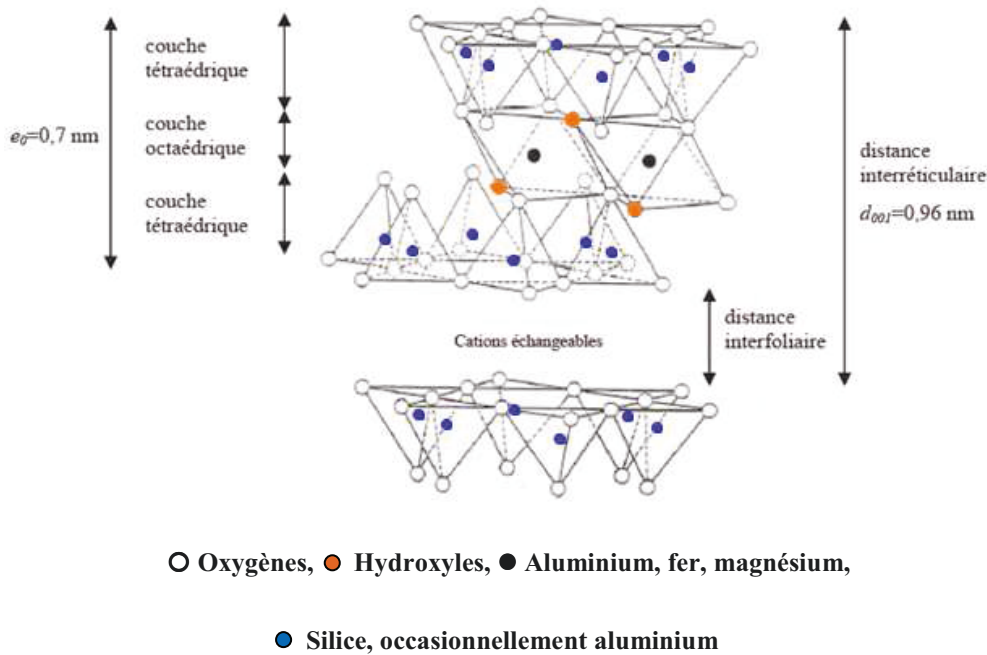


Figure 2.1 : Structure cristallographique du feuillet de montmorillonite.

La modification chimique de la montmorillonite, utilisée dans le cas de la Cloisite<sup>®</sup> 30B (Figure 1.5) afin de la rendre organophile, facilite également l'exfoliation de la charge dans la matrice thermoplastique, lors du mélangeage, jusqu'à l'échelle du feuillet élémentaire (Figure 1.3).

La distance entre feuillets de la Cloisite<sup>®</sup> 30B a été mesurée par diffraction des rayons X aux grands angles (Razafinimaro, 2006). Le diffractogramme obtenu est représenté sur la Figure 2.2 et il montre un angle de diffraction  $2\theta$  égal à  $4,6^\circ$  correspondant à une distance interréticulaire  $d_{001} = 1,94 \text{ nm}$ , déterminée à l'aide de la loi de Bragg définie dans le chapitre 1. La distance interfoliaire est donc d'environ  $1,2 \text{ nm}$  pour la Cloisite<sup>®</sup> 30B.

Plusieurs travaux ont montré une bonne pénétration des chaînes de polymère dans les galeries de la Cloisite<sup>®</sup> 30B (Fornes, et al., 2004; Kim, et al., 2003), soulignant que ce type de tensioactifs est très bien adapté à l'obtention de nanocomposites exfoliés à matrice polyamide (PA). Ceci explique, en partie, la large utilisation de Cloisite<sup>®</sup> 30B dans la formulation des nanocomposites à matrice PA. Médéric et al. (2006) ont notamment constaté que, sous

certaines conditions de mélangeage, les nanocomposites PA12/C30B présentent une structure majoritairement exfoliée.

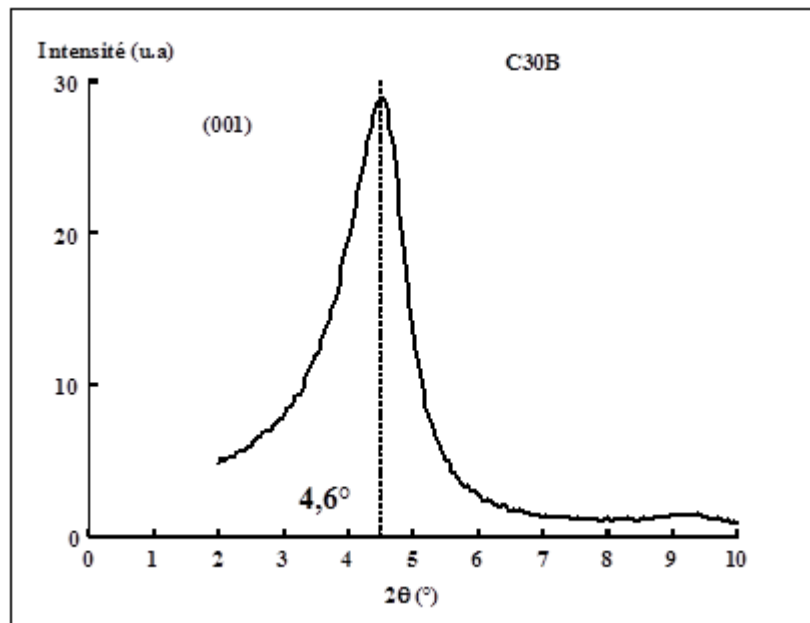


Figure 2.2 : Diffractogramme de la Cloisite® 30B.

Concernant la stabilité thermique, des études ont montré que des montmorillonites modifiées à l'aide d'alkylammonium quaternaires ne commencent à se dégrader qu'à des températures comprises entre 180°C et 200°C (Xie, et al., 2001). Le polyamide 12 peut être mis en forme à des températures voisines de 200°C, ce qui limite les phénomènes de dégradation du tensio-actif.

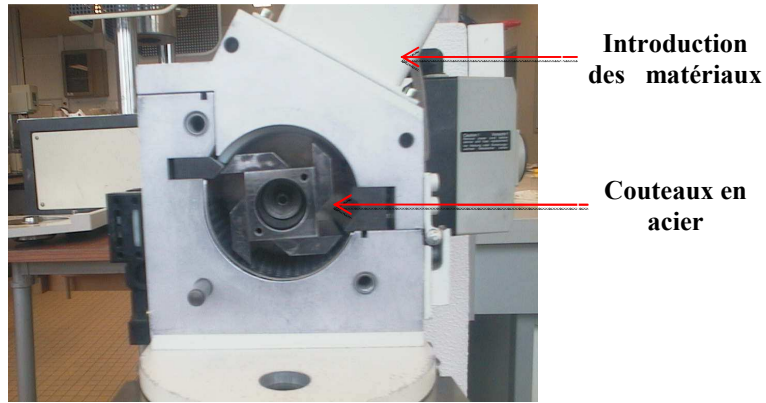
## 2.2 Techniques expérimentales

### 2.2.1 Elaboration

Différentes étapes ont été nécessaires pour l'élaboration et la mise en œuvre des nanocomposites étudiés : broyage, mélangeage et mise en forme. Ces étapes, ainsi que les matériaux qui en résultent, sont présentés ci-dessous.

#### 2.2.1.1 Broyage

Le broyage a été effectué au moyen d'un broyeur « FRITSCH Pulverisette 15 », représenté sur la Figure 2.3. Cette opération est assurée par des couteaux en acier inoxydable qui permettent d'atteindre une taille du matériau broyé comprise entre 0,25 mm et 6 mm.



**Figure 2.3 : Broyeur à couteaux « FRITSCH Pulverisette 15 ».**

On retrouve l'utilisation du broyeur à différentes étapes de l'élaboration des nanocomposites :

- broyage des granulés de PA12 afin de faciliter l'homogénéisation du mélange PA12/C30B
- broyage des nanocomposites après le mélangeage et avant la mise en forme sous presse.

Il convient, cependant, de souligner que l'utilisation du broyeur n'est pas requise pour les poudres de Cloisite® 30B. Ces dernières subissent un broyage manuel au mortier, opération nécessaire pour casser les gros agrégats.

### **2.2.1.2 Mélangeage**

On fait fondre et on mélange le matériau à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600 représenté sur la Figure 2.4. Celui-ci est composé d'une chambre d'une capacité de 120 cm<sup>3</sup>. La Figure 2.5 présente les deux pales contrarotatives qui s'y meuvent. Un dispositif de chauffage et de refroidissement par air est également intégré dans le système. La température de chauffage maximale que peut atteindre l'appareil est de 450°C. Un thermocouple situé dans l'enceinte (Figure 2.4) permet de mesurer la température au plus proche du mélange. La vitesse maximum de rotation des pales est de 200trs/min. Le couple, atteignant au maximum 160 Nm, est calculé à partir du courant induit.

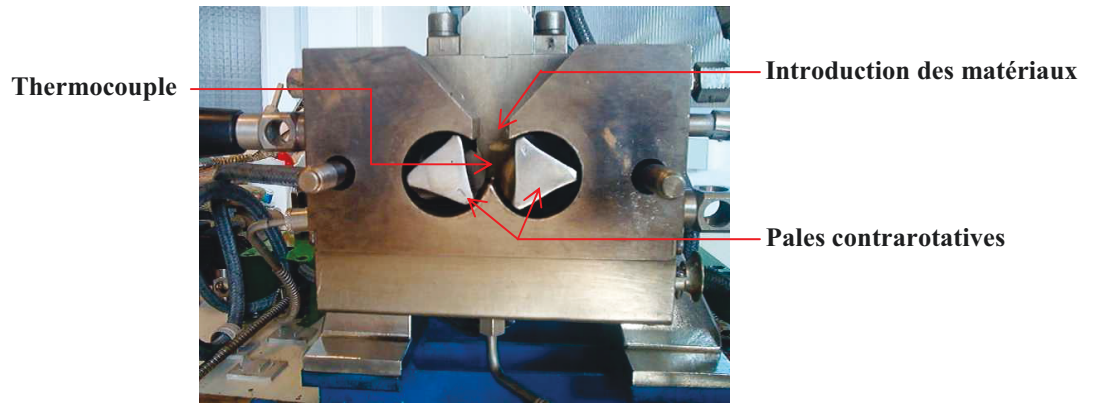


Figure 2.4 : Mélangeur interne Haake Rheomix 600.



Figure 2.5 : Profil géométrique des pales.

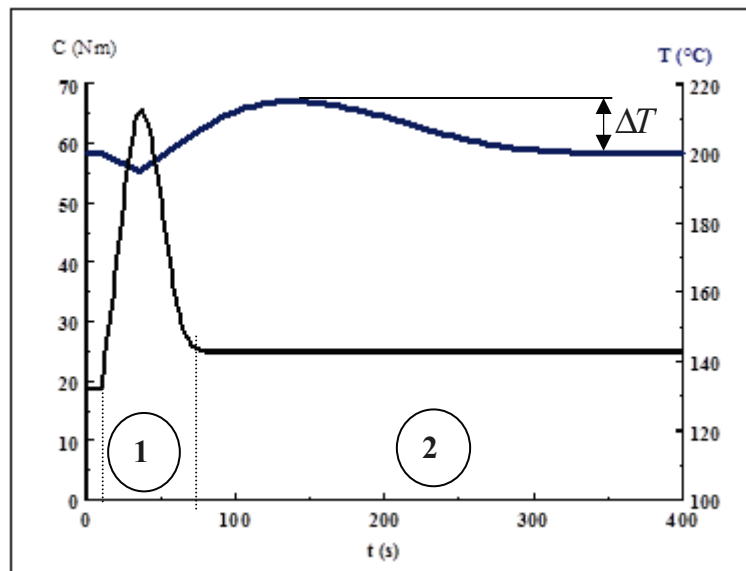


Figure 2.6 : Exemple d'évolution du couple et de la température en fonction du temps pendant le mélangeage.

Dans un premier temps, le PA12, broyé et étuvé pendant 4h à 80°C, est mélangé manuellement avec la Cloisite® 30B. On verse alors la poudre PA12/C30B dans la chambre du malaxeur dont la température est fixée à 200°C, soit environ 20°C au-dessus de la température de fusion du PA12. Cette température s'avère suffisante pour faire fondre totalement la matrice PA12 sans risque de dégradation majeure des constituants du mélange (Xie, et al., 2001). L'opération de mélangeage s'effectue à une vitesse de rotation des pales donnée pendant un temps de séjour défini. Dans cette étude, deux vitesses de rotation des pales, 32trs/min et 100trs/min, ainsi que deux temps de séjour, 6min et 15min, sont adoptés. Les évolutions du couple et de la température sont enregistrées en fonction du temps au cours de cette opération. Un exemple de ces évolutions est présenté sur la Figure 2.6. Le couple présente un pic qui correspond à la phase d'incorporation (1) puis une réponse stationnaire qui correspond à la phase d'homogénéisation et de dispersion des constituants (2).

Pour tous les mélanges élaborés, la phase d'incorporation dure environ une cinquantaine de secondes et le couple atteint un maximum de 65Nm avant de diminuer jusqu'à une valeur stationnaire d'environ 20Nm, maintenue constant jusqu'à la fin de l'opération.

Une élévation de la température  $\Delta T$  est observée par rapport à la consigne, au cours du mélangeage. A 32trs/min,  $\Delta T$  vaut 5°C ; à 100trs/min, elle peut atteindre 15°C. La température se stabilise, en fin de mélangeage, à la température de consigne de 200°C. Cette élévation de température est peut-être due à la dissipation visqueuse (Agassant, et al., 1996) ou, de notre point de vue, à l'autoéchauffement du matériau. Il convient de souligner, tout de même, que la mesure de la température n'est faite qu'en un seul point, sous des sollicitations complexes de mélangeage.

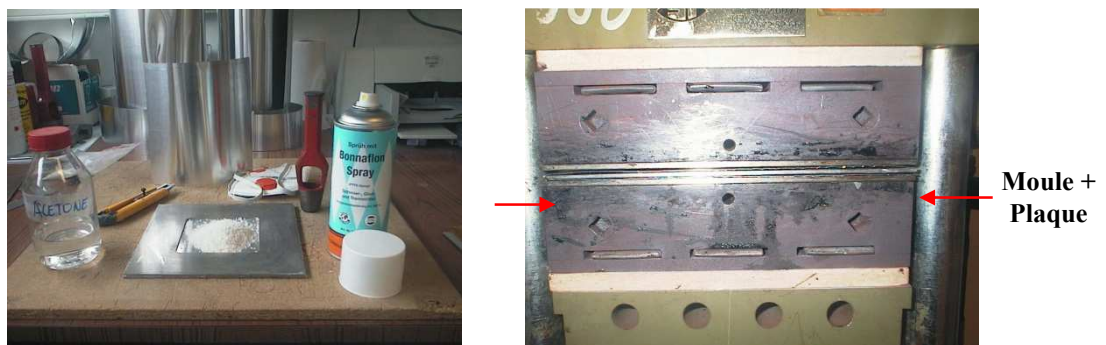
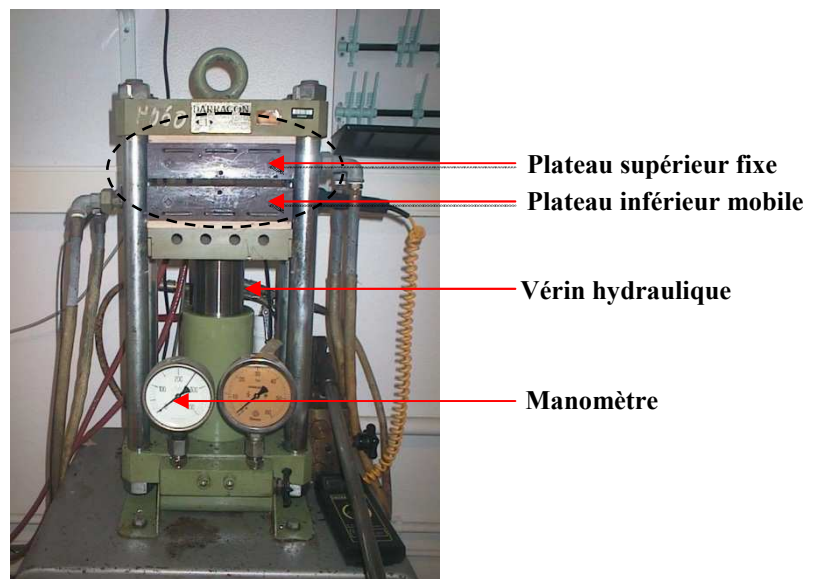
### **2.2.1.3 Mise en forme**

On réalise la mise en forme des échantillons mélangés au moyen d'une presse manuelle DARRAGON équipée d'un vérin hydraulique exerçant une pression maximum de 250 bars ainsi que deux plateaux chauffants de dimensions 200mm x 200mm (Figure 2.7). Grâce à l'effet Joule, le chauffage peut atteindre la température de 600°C. Une circulation d'eau assure le refroidissement.

Après avoir broyé les échantillons sortis du malaxeur, on dispose les poudres entre deux plaques couvertes de feuilles d'aluminium enduites d'un démoulant au téflon (Figure 2.8). Ensuite, on met en forme les plaques sous presse à 200°C, en imposant une pression

croissante, par paliers successifs de 0 à 250 bars, pendant 10 minutes, et selon un protocole bien défini (Figure 2.9). Le temps de refroidissement des plaques est d'environ 3 min. Un exemple de plaque de nanocomposite obtenu est représenté sur la Figure 2.10. Cette plaque est de forme carrée, de 10 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur.

Dans le Tableau 2.2 est consignée la liste des différents mélanges PA12/C30B étudiés dans ce travail, en fonction de leurs conditions d'élaboration et des fractions massiques d'argile. Sont analysés les matériaux non vieillis et vieillis naturellement à l'air libre pendant environ 6 ans.



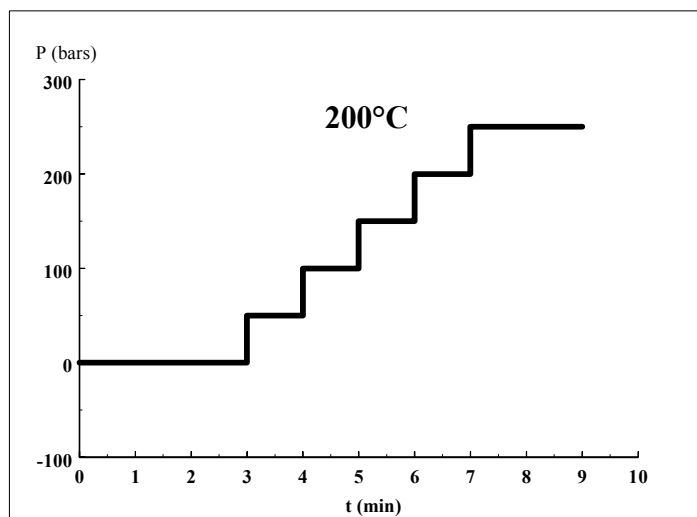


Figure 2.9 : Pression exercée pendant la mise en forme sous presse.

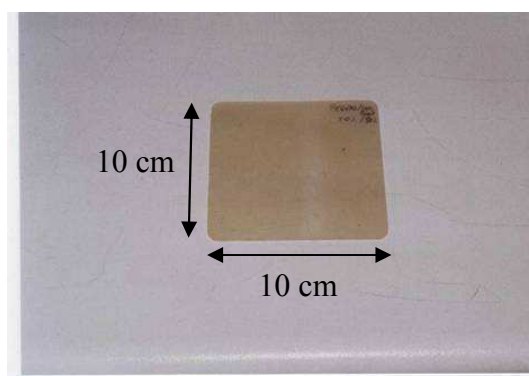


Figure 2.10 : Plaque de nanocomposite.

Tableau 2.2 : Les matériaux PA12/C30B analysés.

Matériaux	Mélangeage		% massique de C30B
	Vitesse (trs/min)	Temps (min)	
PA12/C30B (non vieillis)	32	6	0%,1%,2%,3%,5%,7%,10%
	100	6	0%,1%,2%,3%,5%,7%,10%
	100	15	0%,1%,5%,10%
PA12/C30B (vieillis)	100	6	0%, 3%, 5% ,10%

## 2.2.2 Caractérisation

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser la microstructure, ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites étudiés.

### 2.2.2.1 Caractérisations structurales

#### a) Microscopie électronique à balayage

Les travaux d'imagerie par MEB ont été réalisés au Département des Microscopies de l'UFR de Médecine de l'Université François Rabelais de Tours.

Les échantillons sont découpés en petits morceaux de 1mm d'épaisseur. Ils sont ensuite introduits dans une résine Epoxy et polymérisés 48h à 60°C. Ensuite, à l'aide d'un ultramicrotome, ils sont coupés au couteau diamant à 1µm d'épaisseur. Ces coupes sont déposées sur des lamelles de verre, puis séchées sur platine chauffante. Enfin ces lamelles de verre sont placées sur des plots métallisés au carbone.

Les observations ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ ZEISS ULTRA PLUS (Figure 2.11). La tension d'accélération des électrons était réglée à 5kV. Les détecteurs utilisés étaient principalement les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

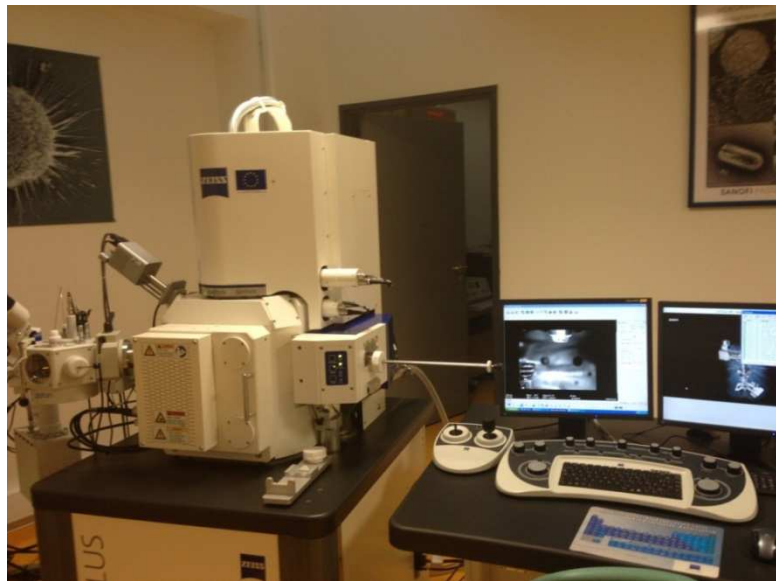
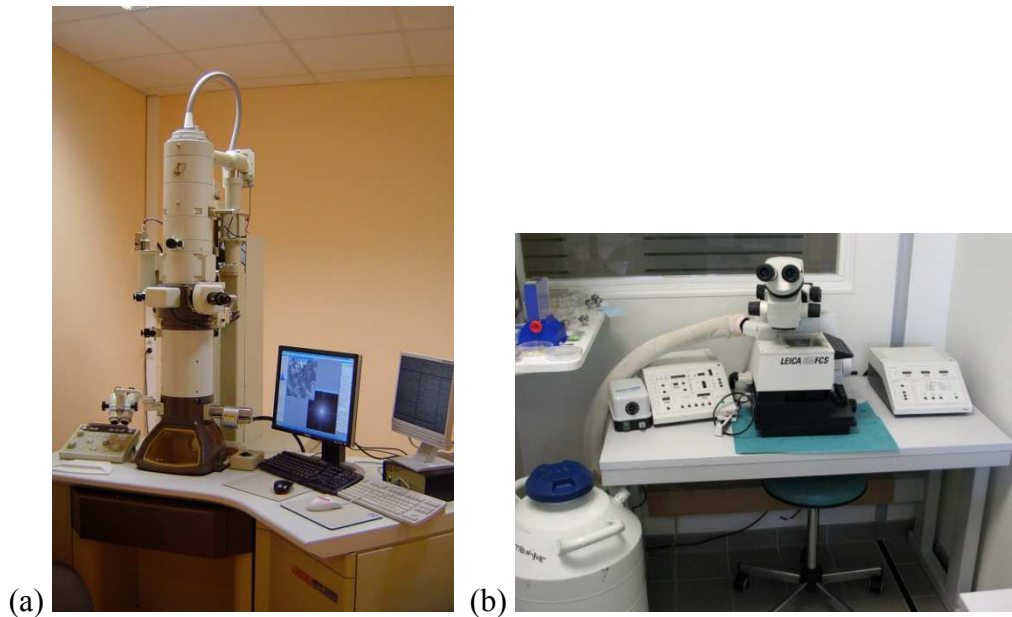


Figure 2.11 : Microscopie électronique à balayage.

Les spectres de fluorescence X ont été acquis à l'aide d'un détecteur EDS E2V « *Scientific Instruments* » associé au logiciel IDFix de SAMx. La tension d'accélération des électrons était typiquement de 15kV et le temps de comptage de 60 secondes.

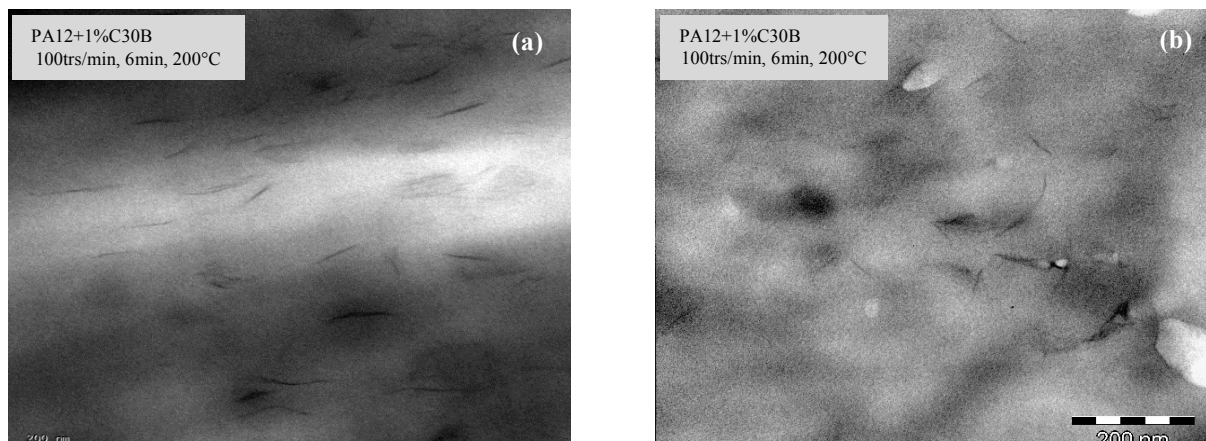
*b) Microscopie électronique en transmission*

Les observations en MET ont été réalisées au Département de Microscopie de l'Université François Rabelais de Tours. L'appareil utilisé est un microscope JEOL JEM-1230 équipé d'un filament tungstène opérant à 120kV (Figure 2.12a). Les échantillons ont été découpés sous forme de lamelles ultra-minces, d'épaisseur comprise entre 40nm et 50nm, à l'aide d'un cryo-ultramicrotome LEICA EM FC6 (Figure 2.12b). Ces coupes sont ensuite placées sous vide poussé dans l'enceinte du microscope.



**Figure 2.12 : (a) Microscope électronique en transmission JEOL JEM-1230 et (b) ultracyromicrotome LEICA EM FC6**

Comme l'illustre clairement la Figure 2.13, les clichés obtenus dans ce travail (Figure 2.13a) sont similaires aux clichés reportés dans la thèse de T. Razafinimaro (2006) (Figure 2.13b). Cette thèse avait porté principalement sur l'étude des propriétés rhéologiques, à l'état fondu, de matériaux strictement identiques, en termes d'élaboration et de composition, à ceux investigués dans le présent travail. Pour des raisons de meilleure qualité d'image, sûrement due à une découpe à froid mieux adaptée à ce type de matériau, nous avons fait le choix de baser nos analyses sur les clichés de T. Razafinimaro (2006). Ces derniers ont été réalisés au laboratoire d'essais du Groupe ARKEMA à Serquigny. L'appareil utilisé est un microscope JEOL JEM-1230 équipé d'un filament LaB6 opérant à 80KV. Les échantillons sont aussi découpés à l'aide d'un ultracyromicrotome LEICA EM FC6. La procédure d'observation est identiques à celle mise en œuvre à l'Université de Tours.



**Figure 2.13 : Illustration des clichés MET obtenus dans ce travail (a) et ceux obtenus par Razafinimaro (2006) (b) : nanocomposites PA12/1%C30B.**

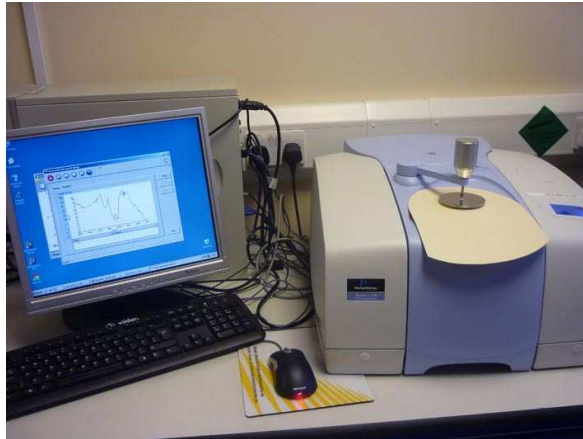
*c) Diffraction des rayons X aux grands angles*

La DRX aux grands angles a été utilisée principalement pour déterminer les distances interfoliaires des entités argileuses, dans le but de qualifier la structure des nanocomposites, d'intercalée à exfoliée. Ces mesures ont été réalisées sur un diffractomètre SIEMENS F de puissance 875W, installé au Laboratoire de Géochimie et Métallogénie d'IFREMER à Brest (Razafinimaro, 2006). Il est équipé d'un tube à rayons X muni d'une anticathode en cuivre, émettant un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 1,54$  Angströms (raie Cu- $K\alpha$ ). L'intensité du signal diffracté est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillations, pour chaque angle d'incidence du faisceau X.

*d) Spectroscopie infrarouge*

Les spectres infrarouges (IR) ont été réalisés au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Electrolytes pour l'Energie (PCM2E) de l'Université François Rabelais de Tours sur un appareil Perkin Elmer Spectrum One FTIR ATR (Figure 2.14).

La gamme de fréquences d'onde étudiée s'étendait de  $400$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ . Chaque spectre a été obtenu par addition de 25 scans avec une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ont été effectuées en mode transmission.



**Figure 2.14 : Appareil ATR (Attenuated Total Reflectance).**

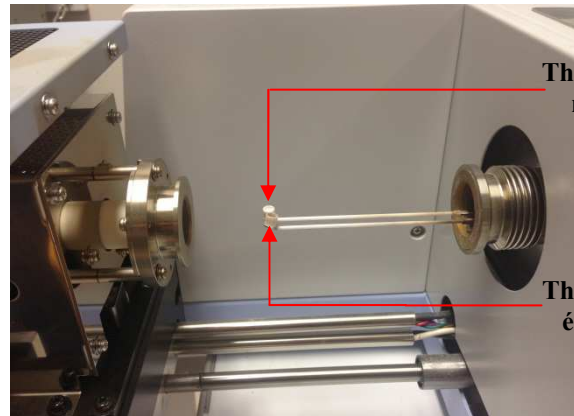
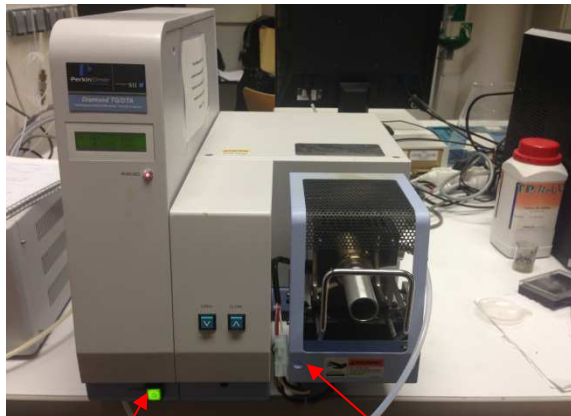
### **2.2.2.2 Caractérisations thermiques**

#### *a) Analyse thermogravimétrique*

Cette technique d'analyse permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température que l'on augmente à une vitesse donnée.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec un appareil PERKIN ELMER ATG/ATD (Figure 2.15), installé au GREMAN CNRS UMR 7347, à l'IUT de Blois. L'échantillon à analyser pèse environ 10 à 12 mg. Il est placé dans un creuset en alumine et est introduit dans un four afin d'être soumis à un cycle de température pouvant varier de la température ambiante jusqu'à 800°C. La rampe de montée en température est fixée à 10°C/min et s'effectue sous atmosphère inerte (flux d'azote de 100cm<sup>3</sup>/min). La variation de masse est mesurée au fur et à mesure que le produit se dégrade.

Cette technique nous renseigne sur l'influence des charges et de leur structure sur la stabilité thermique du composite et permet de déterminer, après calcination des échantillons, le taux massique réel de C30B présent dans la matrice PA12.



Mise en service  
ON/OFF

Ouverture/fermeture du four

Figure 2.15 : Appareil TG-ATD (PERKIN ELMER).

La Figure 2.16 représente la perte de masse en fonction de la température pour la Cloisite<sup>®</sup> 30B. On constate que la charge argileuse se dégrade significativement, et de façon progressive, entre 200°C et 450°C. A 450°C, la perte de masse, d'environ 24%, est certainement due à la dégradation du modifiant organique utilisé pour le traitement organophile de l'argile, c'est-à-dire l'alkyl ammonium quaternaire (Xie, et al., 2001; Hibon, 2006). La dérivée de la courbe thermogravimétrique de la Cloisite<sup>®</sup> 30B montre des dégradations accentuées autour de 273°C et 374°C. Une autre perte de masse marquée est observée à partir de 587°C et est attribuée à la déshydroxylation des feuillets d'argile (Xie, et al., 2001). A 800°C, il reste ~72,5% de résidus, correspondant à la partie minérale de l'argile.

Ces résultats montrent que le choix de la température de mélangeage de 200°C pour élaborer les nanocomposites étudiés, limite considérablement les phénomènes de dégradation du modifiant organique présent dans la Cloisite<sup>®</sup> 30B.

La Figure 2.17 représente la courbe thermogravimétrique pour le PA12 ainsi que pour les nanocomposites, mélangés à 100tr/min pendant 6min et chargés de 1% à 10% de Cloisite<sup>®</sup> 30B. Dans cette partie, notre objectif est simplement d'évaluer la fraction massique réelle incorporée dans le composite. Toutefois, une discussion plus détaillée des résultats ATG sera présentée dans les chapitres 3 et 4.

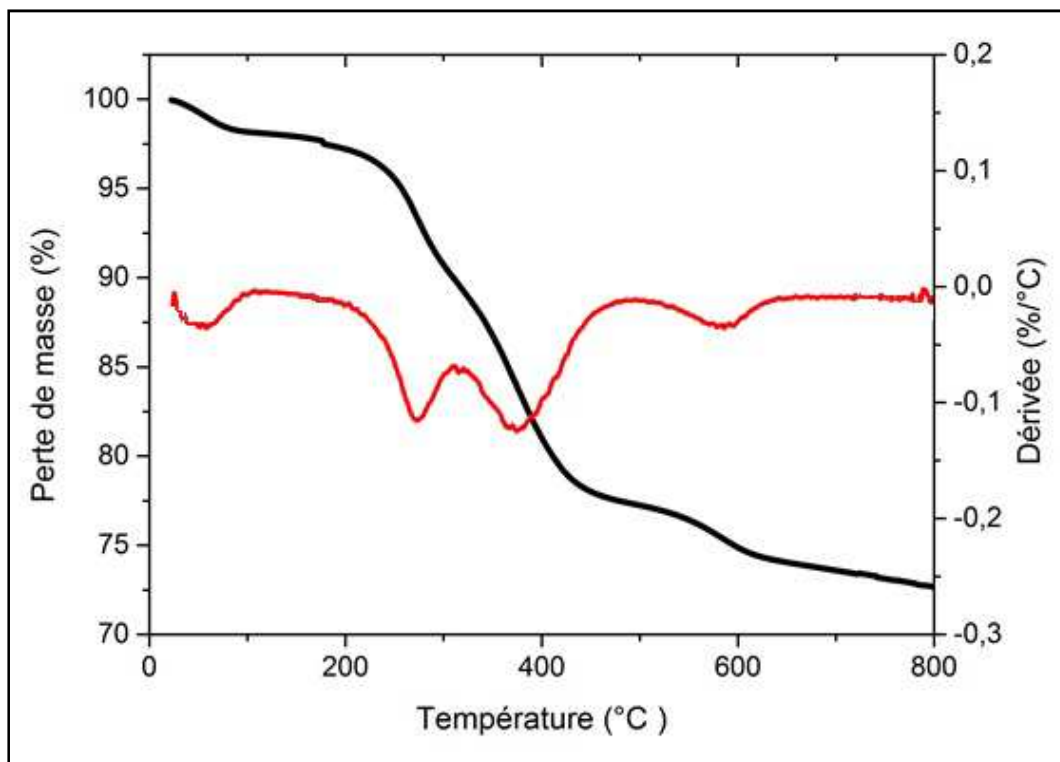


Figure 2.16 : Courbe ATG et la dérivée de la Cloisite® 30B.

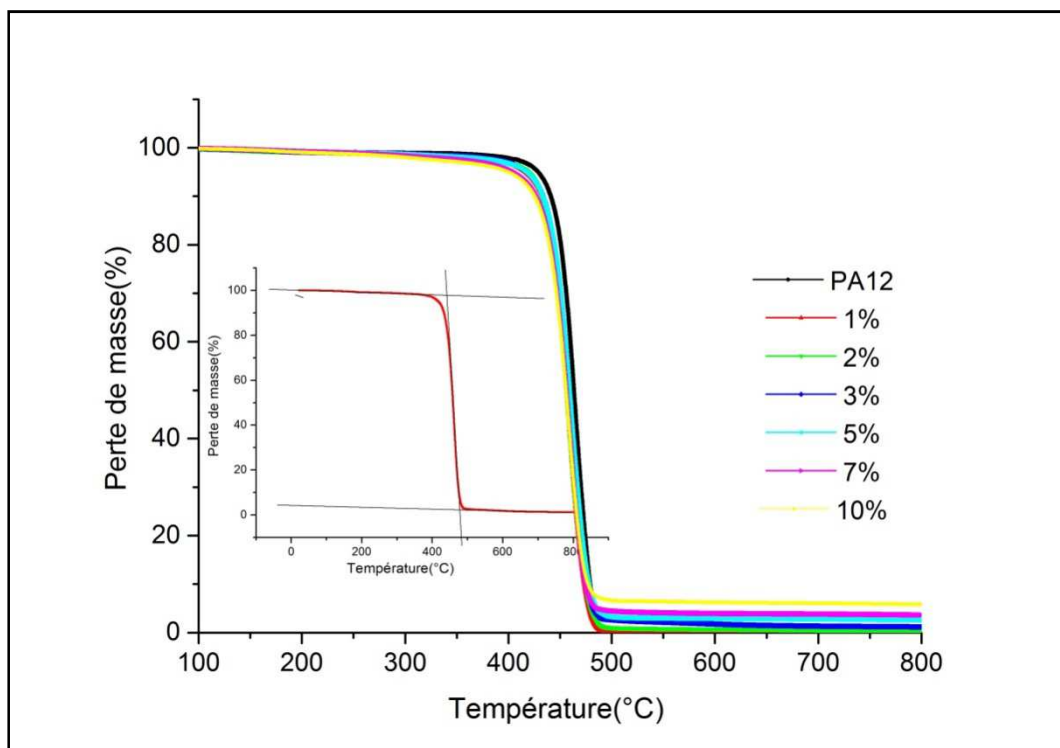


Figure 2.17 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites.

La perte de masse observée sur les nanocomposites pour des températures inférieures à 400°C, est imputable à la dégradation du modifiant organique. En effet, cette perte augmente

avec l'augmentation de la fraction d'argile (Figure 2.17). Elle est de l'ordre de 2% pour le nanocomposite chargé à 10% d'argile (Figure 2.17), soit 20% des 10% d'argile (Figure 2.16). La fraction massique mesurée à 800°C,  $\phi_{rm}$ , correspond à la partie minérale résiduelle de l'argile (Figure 2.17). Elle représente ~72,5% de la fraction massique de montmorillonite modifiée,  $\phi_m$ , avec le tensio-actif, présente dans le composite à 200°C. Les fractions massiques d'argile,  $\phi$ ,  $\phi_{rm}$  et  $\phi_m$ , sont reportées dans le Tableau 2.3.

La différence entre les fractions massiques  $\phi_m$  et  $\phi$  s'explique par les erreurs que l'on pourrait commettre lors des pesées et par les pertes éventuelles d'argile lors de l'incorporation de celle-ci dans le mélangeur interne. Notons que ces résultats révèlent que la différence de matière est, dans la plupart des cas, inférieure à 10%.

Les résultats reportés dans les chapitres suivants seront discutés en fonction de la fraction massique mesurée,  $\phi_m$ .

**Tableau 2.3 : Les fractions massiques d'argiles introduite ( $\phi$ ), résiduelle mesurée ( $\phi_{rm}$ ) et mesurée ( $\phi_m$ ), pour les nanocomposites mélangés à 100trs/min pendant 6 min, à 200°C.**

$\phi$ (%)	$\phi_{rm}$ (%)	$\phi_m$ (%)
0	0	0
1	0,8	1,02
2	1,4	1,80
3	2	2,55
5	3,75	4,80
7	5,6	7,15
10	7,2	9,20

#### *b) Analyse Thermique Différentielle*

Cette technique consiste à enregistrer les changements de transition (exothermique ou endothermique) en soumettant l'échantillon à un cycle de température représenté par un chauffage suivi d'un refroidissement. Ces changements de transition correspondent principalement aux températures de transition vitreuse  $T_g$ , de fusion et de cristallinité. L'appareil ATD utilisé dans cette étude est montré sur la Figure 2.18. Environ 10 à 15mg de matière suffisent pour effectuer l'analyse. Des balayages en température sont effectués de la température ambiante à 250°C, à la vitesse de 10°C/min.

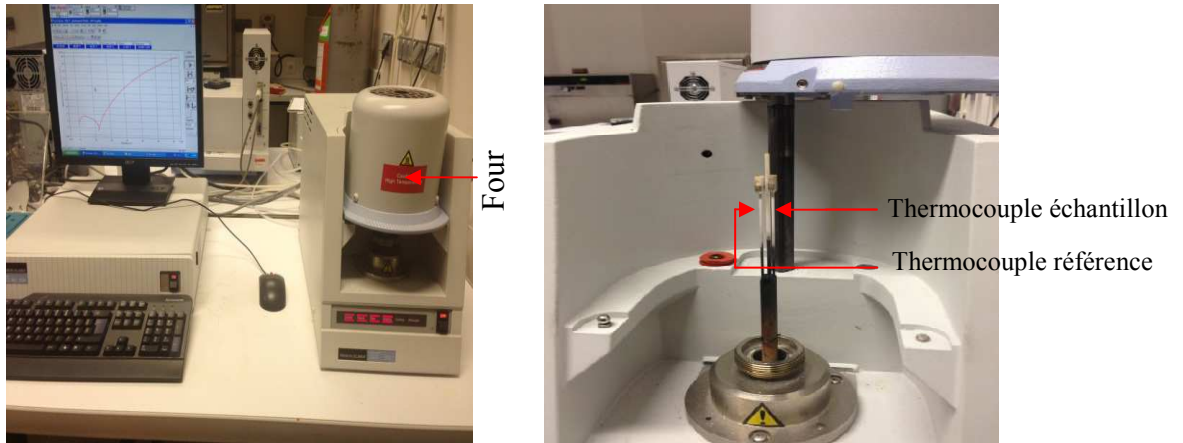


Figure 2.18 : Appareil ATD.

### 2.2.2.3 Perte de masse : étuvage

Dans ce travail, nous avons étudié la perte de masse en eau du PA12 et des nanocomposites avec 1% et 5% d'argile, en fonction du temps d'étuvage. La masse initiale,  $m_0$ , et la masse en cours d'étuvage à  $80^\circ\text{C}$ ,  $m(t)$ , ont été déterminées à l'aide d'une balance analytique électronique ayant une précision de 0,1mg.

La perte d'eau  $\frac{m_0 - m(t)}{m_0} \times 100$  a été représentée sur la Figure 2.19 qui montre que cette perte diminue en fonction du temps en affichant une tendance vers une stabilisation, pour la matrice et tous les nanocomposites étudiés. Elle atteint des valeurs inférieures à 0,5% au bout de 30 heures d'étuvage à  $80^\circ\text{C}$ , ce qui va dans le sens des résultats de la littérature présentés dans le chapitre 1 (Figure 1.2). Comme le montre clairement la Figure 2.19, bien que relativement faible, la quantité d'eau présente dans les nanocomposites semble être de plus en plus petite à mesure que la proportion d'argile ajoutée augmente. En effet, la reprise en eau de ces nanocomposites est naturellement peu favorisée par la présence de particules de montmorillonite organiquement modifiée, qui présentent un caractère hydrophile inférieur à celui de la montmorillonite sodique (Becker, et al., 2004). De plus, la reprise en eau est ralentie par la dispersion de ces mêmes particules, qui jouent un rôle d'effet barrière (Shah, et al., 2002).

Ces résultats nous ont suggéré que l'étuvage des éprouvettes avant les différentes caractérisations (thermiques et mécaniques) n'était pas nécessaire. Les échantillons ont toutefois été conservés dans un environnement protégé, en essayant de réduire la durée entre l'élaboration et les caractérisations.

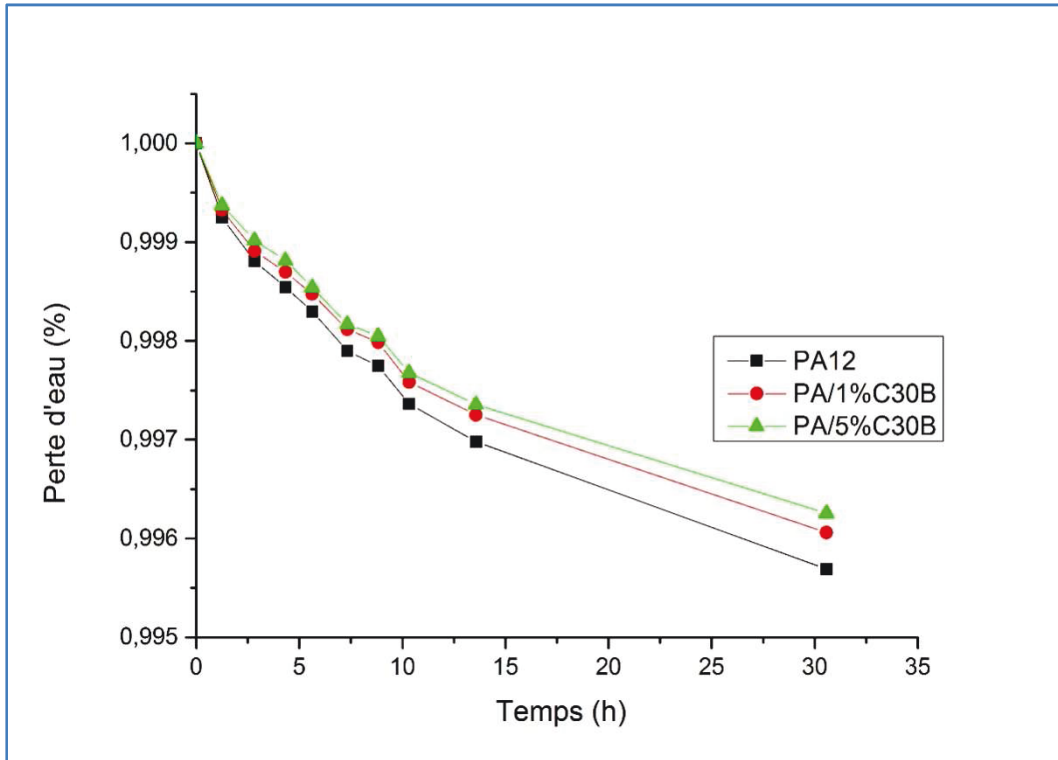


Figure 2.19 : la perte d'eau en fonction du temps.

#### 2.2.2.4 Caractérisations mécaniques

##### a) Comportement viscoélastique linéaire

Les paramètres viscoélastiques de nos matériaux ont été mesurés à l'aide d'un Analyseur Thermomécanique Dynamique de type Metravib VA4000 (Figure 2.20) commercialisé par la société 01dB Metravib.

L'échantillon est sollicité mécaniquement à une extrémité en imposant une contrainte  $\sigma$  (ou une déformation  $\varepsilon$ ) sinusoïdale du type :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega(t), \quad 2.1$$

où  $\sigma_0$  représente l'amplitude du cycle de contrainte. Le signal de réponse en déformation est déphasé d'un angle  $\delta$ :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta), \quad 2.2$$

où  $\varepsilon_0$  représente l'amplitude du cycle de déformation.

Le viscoanalyseur VA4000 permet la détermination de plusieurs grandeurs physiques intrinsèques du matériau:

- Le module complexe  $E^*$ , donné par l'équation suivante :

$$E^* = E' + i E'' \quad 2.3$$

où  $E'$  est le module de conservation qui caractérise la partie de l'énergie emmagasinée sous forme élastique et  $E''$  le module de perte qui définit l'énergie dissipée dans le matériau (par exemple, sous forme de chaleur).

- La tangente delta :

La tangente delta ( $\tan \delta$ ) est le facteur d'amortissement appelé aussi facteur de perte. Elle représente le rapport entre le module de perte  $E''$  et le module de conservation  $E'$  :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 2.4$$

- La température de transition vitreuse :

Lors d'un balayage en température, on peut identifier trois zones qui caractérisent les polymères, en traçant l'évolution des paramètres  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température : l'état vitreux, la zone de transition vitreuse et l'état caoutchoutique. Chaque zone décrit un état du matériau et leurs limites dépendent de la fréquence et de la vitesse de variation de température. Les trois états sont représentés, à titre d'exemple pour un polymère classique, sur la Figure 2.21 (Le Clerc, 2006).

Dans l'état vitreux,  $E'$  est quasi-stable et relativement élevé, le matériau est fragile. Dans le domaine de transition vitreuse,  $E'$  chute tandis que  $\tan \delta$  décrit un pic avec un maximum correspondant à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Dans ce domaine, le matériau est instable et des mouvements de chaînes moléculaires se manifestent. Dans l'état caoutchoutique,  $E'$  et  $\tan \delta$  se stabilisent.

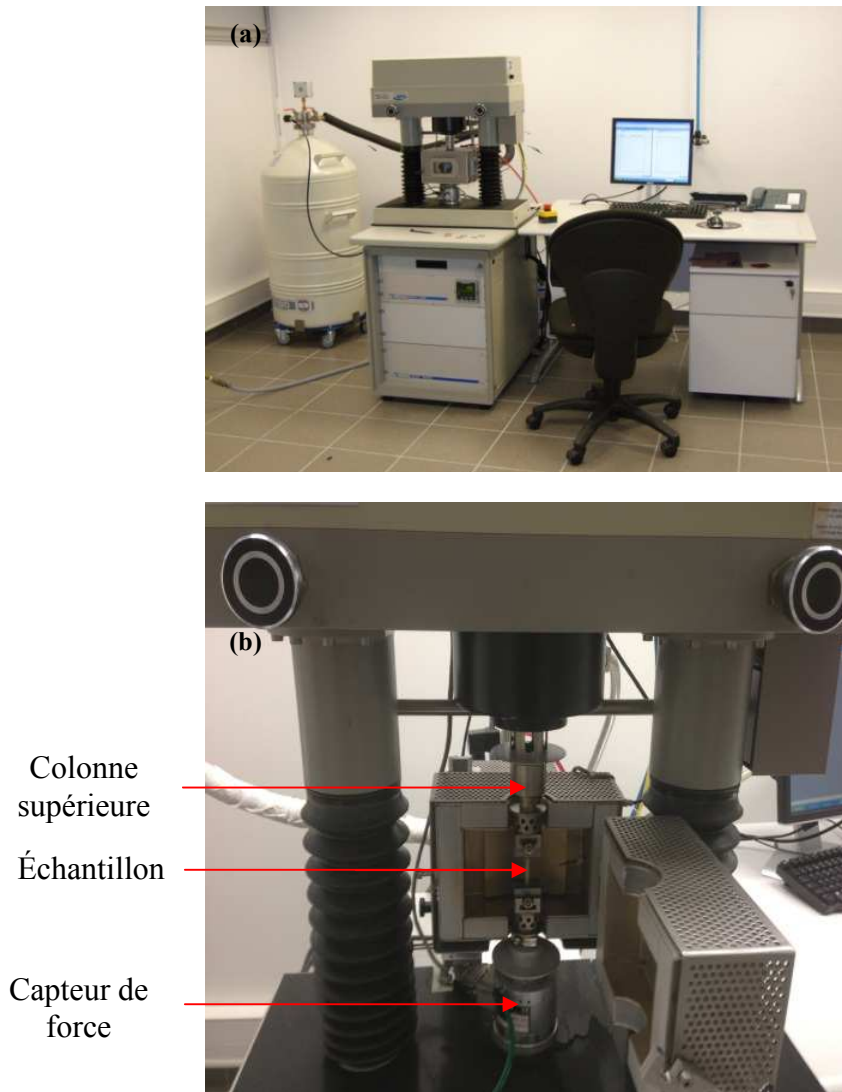


Figure 2.20 : Viscoanalyser Metravib VA4000 : (a) vue globale (b) zoom sur le système de sollicitation.

Protocole expérimental :

Une étude préliminaire a été menée pour mettre en place un protocole expérimental concernant la caractérisation mécanique dynamique des nanocomposites à l'état solide (Coundoul, 2008). En s'appuyant sur une combinaison de calculs théoriques et de tests de balayage en déformation menés sur les nanocomposites, ce travail exploratoire a permis de déterminer les dimensions d'éprouvettes, de forme parallélépipédiques, à tester.

En effet, la précision des mesures obtenues par sollicitation dynamique dépend fortement des dimensions de l'éprouvette. Par conséquent, l'optimisation de ces dimensions est impérative pour améliorer cette précision.

La formule qui permet de calculer le module élastique  $E'$  corrigé est :

$$E' = K \cdot F_c \cdot F_f \cdot \cos \theta \quad 2.5$$

avec

$$F_c = \frac{1}{[1+2(\frac{S_e}{s_l})]} \quad 2.6$$

et

$$F_f = \frac{h}{s_e}, \quad 2.7$$

où  $S_e = e \cdot l$  et  $s_l = 2 \cdot h(l + e)$ ,  $e$  et  $l$  étant respectivement l'épaisseur et la largeur de l'échantillon (Figure 2.22).

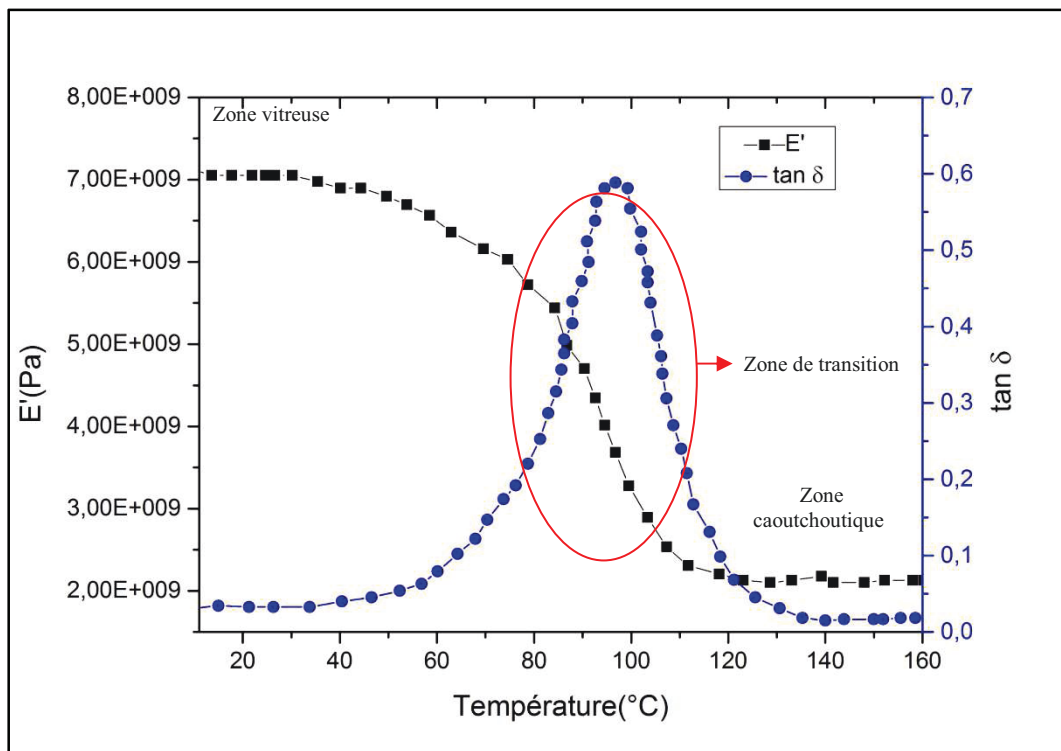
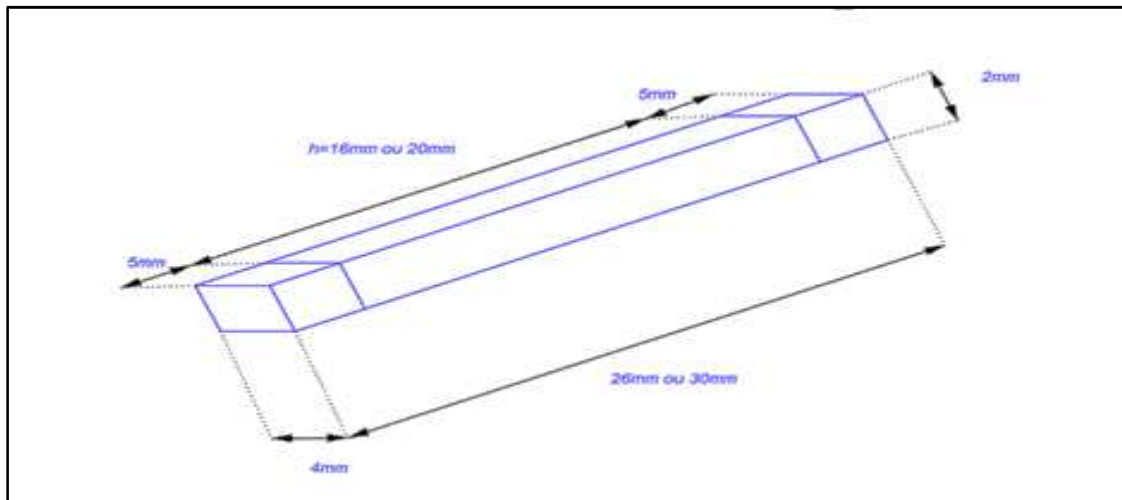


Figure 2.21 : Exemple d'évolutions de  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température d'un polymère.

Des essais de traction par balayage en déformations dynamiques, à 1 Hz et à température ambiante, ont permis de fixer les valeurs des facteurs  $F_f$  et  $F_c$ . Le constructeur de l'appareil préconise d'avoir la valeur du facteur  $F_c$  proche de 1 et la valeur de  $F_f$  supérieure à  $1000 \text{ m}^{-1}$ .

Les essais ont été effectués sur des éprouvettes rectangulaires (Figure 2.22). Différentes longueurs utiles,  $h$ , et largeurs,  $l$ , d'éprouvette ont été testées et la comparaison des valeurs de  $E'$  obtenues a conduit au choix des dimensions les plus appropriées suivantes : hauteur  $h = 20 \text{ mm}$ , largeur  $l = 4 \text{ mm}$  et épaisseur  $e = 2 \text{ mm}$ , cette épaisseur étant fixée par la profondeur du moule.

Les essais ont été effectués suivant trois modes : balayage en déformation, balayage en fréquence et balayage en température.



**Figure 2.22 : Dimensions de l'éprouvette.**

- *Balayage en déformation :*

À température ambiante et à 1Hz, l'éprouvette est soumise à une déformation sinusoïdale d'amplitude croissante allant de  $2 \cdot 10^{-4}$  à  $6,2 \cdot 10^{-3}$ . Cet essai permet de déterminer, entre autres, l'étendue du régime linéaire du comportement du matériau.

- *Balayage en fréquence :*

À température ambiante, à un déplacement statique égal  $10 \mu m$  et à un taux de déformation dynamique choisi dans le domaine du comportement linéaire du matériau, l'éprouvette est soumise à un balayage en fréquences allant de  $10^{-4}$  Hz à 100 Hz.

- *Balayage en température :*

À 1Hz, avec une force imposée de 0,5 N et à un taux de déformation dynamique choisi dans le domaine de linéarité, le matériau est soumis à un balayage en température. Pour ce type d'essai, un protocole expérimental, basé sur l'optimisation de la vitesse de montée en température,  $V_T$ , et du temps d'attente lors du palier,  $t_p$ , a été établi, notamment en vue d'améliorer la qualité de mesure au voisinage de la température de transition vitreuse  $T_g \sim 40^\circ C$ . Les paramètres expérimentaux liés à l'évolution de la température,  $T$ , qui ont été retenus sont les suivants :

$0^\circ C < T < 30^\circ C$  :  $V_T = 2^\circ C/min$  et  $t_p = 2 \text{ min}$

$30^\circ C < T < 60^\circ C$  :  $V_T = 0,5^\circ C/min$  et  $t_p = 2 \text{ min}$

$60^\circ C < T < 120^\circ C$  :  $V_T = 2^\circ C/min$  et  $t_p = 2 \text{ min}$

### *b) Essais de relaxation*

Des essais de relaxation de contrainte ont été réalisés à l'aide du viscoanalyseur Metravib VA4000, équipé d'une cellule hautes fréquences (1 à 800  $Hz$ ) et pouvant mesurer des forces statiques allant jusqu'à 150  $N$ . Ces essais consistent à appliquer une déformation constante  $\varepsilon_0$  de 6%, pendant une durée de 300 secondes et d'observer alors la réponse du matériau en terme de contrainte. La valeur de la déformation  $\varepsilon_0$  a été choisi suffisamment élevée pour investiguer le domaine non linéaire du comportement du matériau.

Les essais ont été effectués sur des éprouvettes rectangulaires de hauteur  $h = 16mm$ , de largeur  $l = 4mm$  et d'épaisseur  $e = 2mm$  (Figure 2.22).

---

**CHAPITRE III :**

**Caractérisations structurale, thermique et  
mécanique des nanocomposites**

**PA12/C30B : effet du taux de charge**

---

### **3.1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la fraction massique de charges d'argile ajoutées sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des nanocomposites PA12/Cloisite. Seront concernés les nanocomposites préparés à 200°C, à 100tr/min pendant 6min avec une fraction massique d'argile qui varie de 0% à 10%. L'étude des nanocomposites préparés selon les deux autres conditions (*Cf.* Chapitre 2) sera présentée dans le chapitre 4.

La dispersion des entités argileuses dans la matrice a été observée par MEB et par MET. La structure des nanocomposites a été caractérisée par DRX aux grands angles. La caractérisation physico-chimique a été menée par la technique IRTF. Les propriétés thermiques des nanocomposites ont été étudiées par ATG et par ATD ou par DSC. Les propriétés viscoélastiques des nanocomposites ont été évaluées à l'aide du viscoanalyseur Metravib VA 4000 (DMTA), sous sollicitations dynamiques en traction. Ces essais ont été effectués sous différents modes : balayage en déformation, balayage en fréquence et balayage en température.

### **3.2 Effet du taux de charge sur la structure des nanocomposites**

#### **3.2.1 Caractérisation par MEB**

La microscopie électronique à balayage (MEB) apporte des informations directes sur l'état de dispersion de la charge argileuse au sein de la matrice polyamide, à l'échelle micrométrique. La Figure 3.1 représente les clichés MEB, pris au même grossissement, des nanocomposites à différentes fractions massiques d'argile. Ils montrent clairement la présence d'objets de quelques microns.

L'analyse chimique de ces objets (Figure 3.2) par EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) montre que ceux-ci contiennent une forte teneur de silice (Si) et de carbone (C), une quantité moindre d'aluminium (Al) et de sodium (Na), ainsi que de divers autres éléments comme le magnésium (Mg) et le fer (Fe). Cette composition correspond à celle de la Cloisite<sup>®</sup> 30B utilisée comme charge renforçante, ce qui signifie que les objets observés sur les clichés sont des agrégats micrométriques d'argile. Le nombre de ces agrégats et leur taille augmentent avec la fraction d'argile, comme le montre la Figure 3.1.

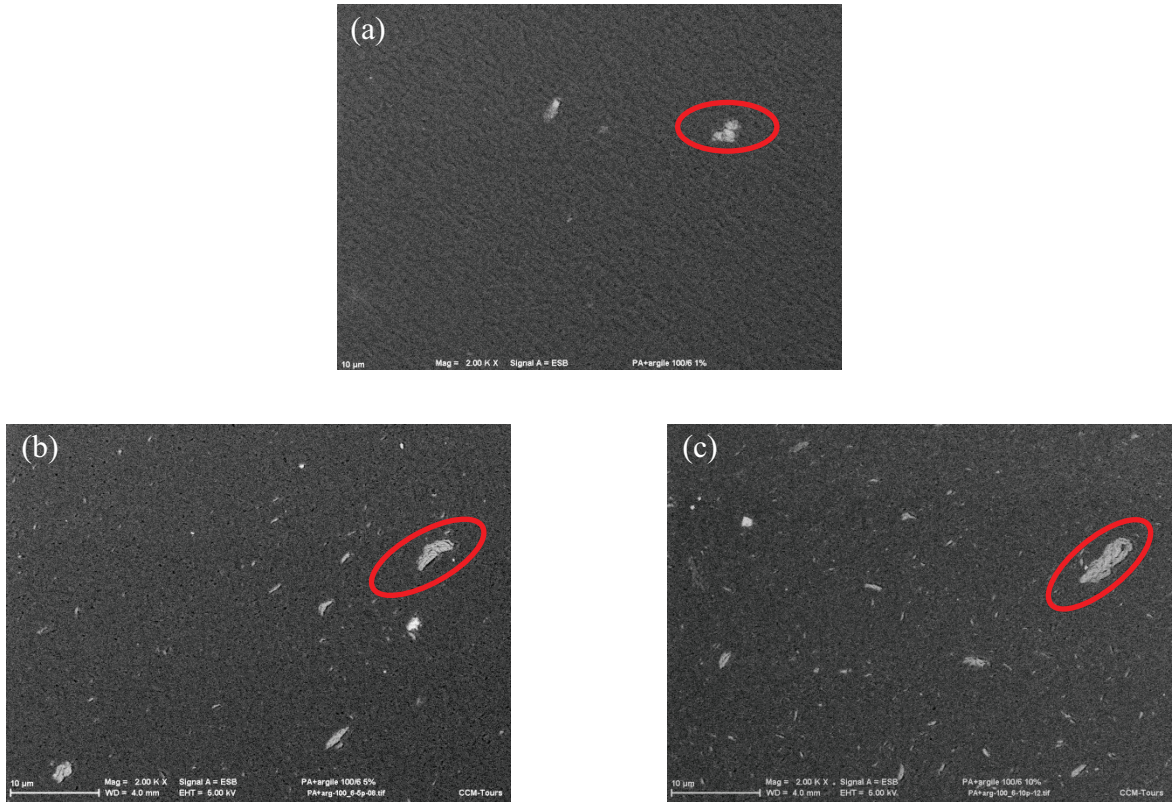


Figure 3.1 : Clichés MEB des nanocomposites à (a)  $\phi = 1\%$ , (b) 5% et (c) 10% d'argile.

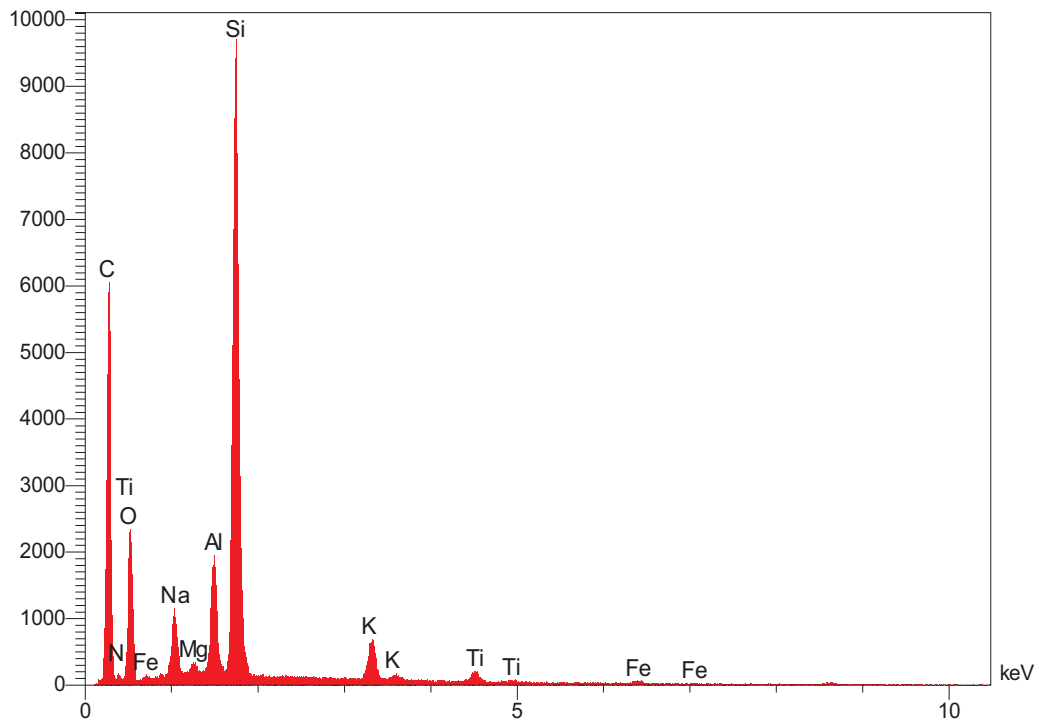
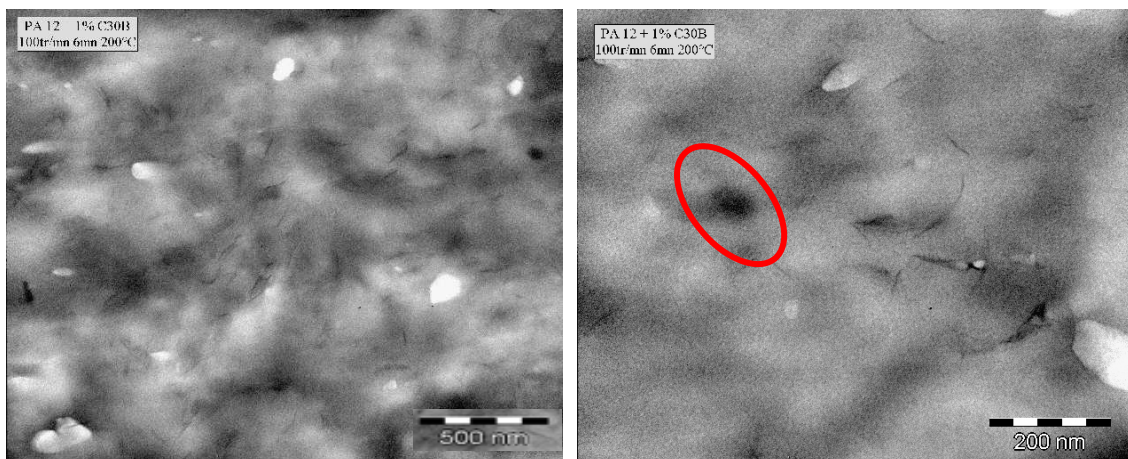


Figure 3.2 : Analyse chimique des nanocomposites observés au MEB.

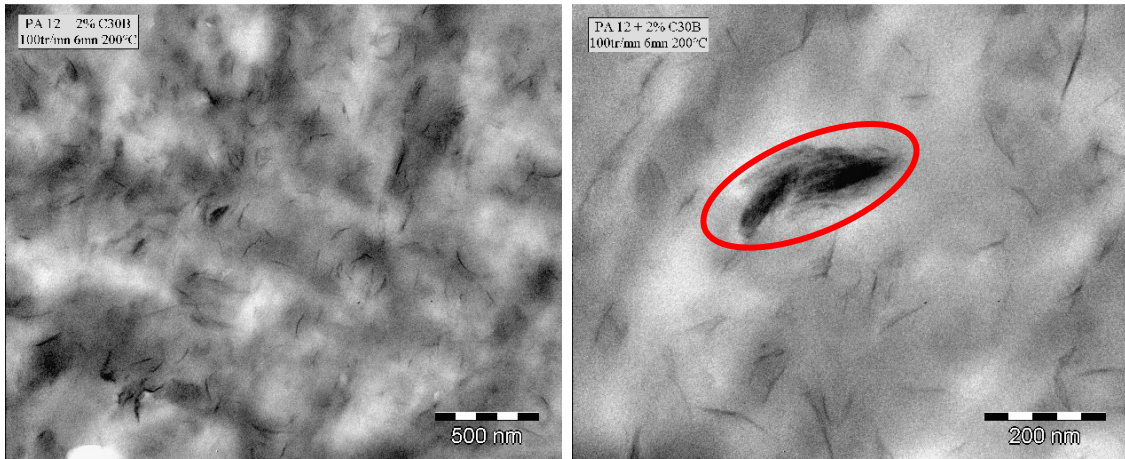
### 3.2.2 Caractérisation par MET

La microscopie électronique en transmission (MET) permet, comme celle en balayage (MEB), des observations directes de la structure des nanocomposites. Ces observations locales (paragraphe 2.2.2.1b) donnent une information assez claire de la structure du nanocomposite à l'échelle nanométrique. La Figure 3.3 montre, à deux grossissements, les clichés des nanocomposites pour les fractions massiques d'argile ajoutée de 1%, 2%, 3% et 5%. Ces clichés montrent une bonne dispersion de l'argile dans la matrice, quelle que soit la quantité d'argile ajoutée. La charge se présente sous forme de feuillets isolés, de tactoïdes ou d'agrégats de différentes tailles. Toutefois, à faible quantité de Cloisite<sup>®</sup> 30B, soit 1% d'argile (Figure 3.3.a), seuls des feuillets isolés d'argile et des empilements de quelques feuillets bien dispersés sont observés. Des agrégats d'argile de taille plus conséquente sont observés à des fractions d'argile plus élevées. Comme déjà observé sur les clichés MEB, la taille de ces agrégats croît avec l'augmentation de la fraction massique d'argile (Figure 3.3b - Figure 3.3d), atteignant parfois quelques microns. De nombreux auteurs ont quantifié le degré d'exfoliation des particules d'argile dans des matrices thermoplastiques à l'aide de la densité spécifique de particules, rapport du nombre d'entités argileuses par  $\mu m^2$  à la fraction massique d'argile (Fornes, et al., 2001). Pour des nanocomposites PA12/C30B, Razafinimaro (2006) a montré que la densité spécifique diminue lorsque la fraction massique d'argile augmente comme indiqué dans le

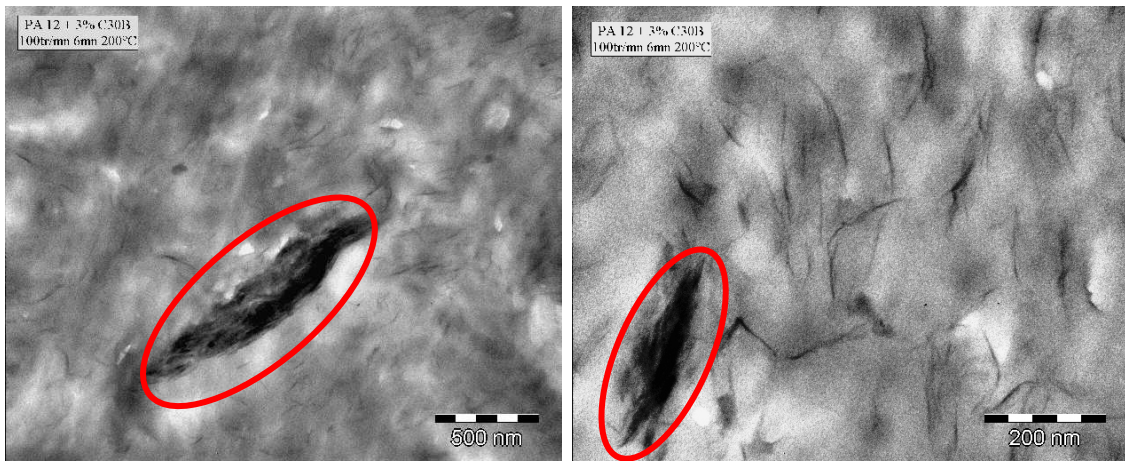
Tableau 3.1. Ce résultat est en parfait accord avec les observations MEB et MET.



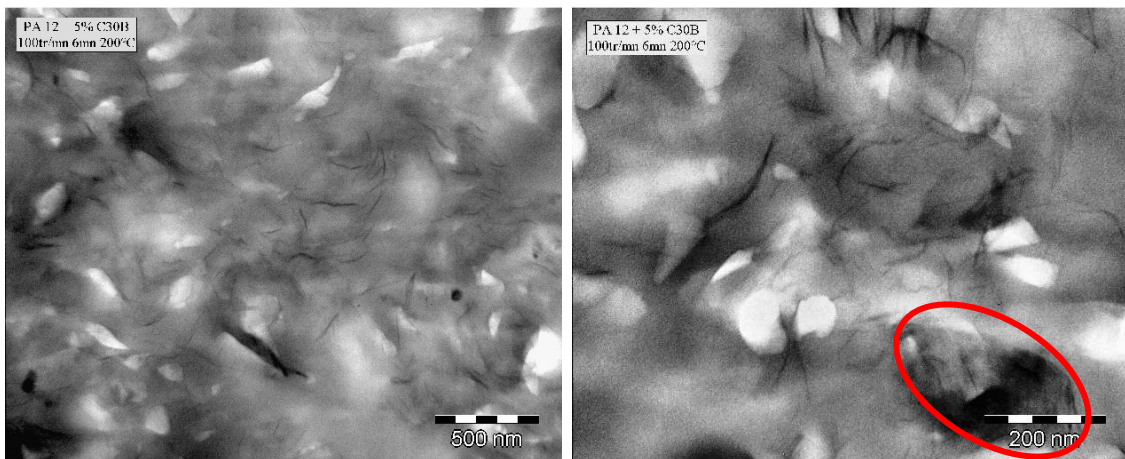
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.3 : Clichés MET du nanocomposite à (a) 1% de C30B, (b) 2% de C30B, (c) 3% de C30B et (d) 5% de C30B.

**Tableau 3.1 : La densité spécifique correspondant à différentes fractions massiques.**

$\phi$ (%)	$\phi_m$ (%)	$d_{sp}$
1	1,02	70
2	1,80	40
3	2,55	40
5	4,80	25

A 1% de Cloisite, la valeur de la densité spécifique, égale à 70 particules/ $\mu\text{m}^2$ , est proche de la valeur trouvée par Fornes et *al.* (2001) pour des structures majoritairement exfoliées dans des systèmes PA6/argile. La densité spécifique diminue avec la fraction massique, elle ne vaut plus que 25 particules/ $\mu\text{m}^2$  à une fraction massique de 5%. Cette valeur est comparable à celle obtenue avec des nanocomposites présentant une structure mixte, à la fois intercalée et exfoliée (Fornes, et al., 2001).

### **3.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une des techniques les plus utilisées pour l'identification des minéraux argileux (Caillère, et al., 1982). En particulier, elle permet de déterminer la distance interfoliaire de l'argile, à partir de la distance interréticulaire déduite de la loi de Bragg (Eq. 1.1).

La Figure 3.4 présente les diffractogrammes du polyamide 12 et des nanocomposites, pour trois fractions massiques de Cloisite :  $\phi = \{1\%, 2\%, 5\%\}$ .

Les nanocomposites étudiés présentent un pic de diffraction à un angle  $2\theta$  égal à  $5,5^\circ$ . Ce pic, classiquement observé dans des composites à matrice PA12, est attribué à la phase cristalline  $\gamma$  du PA12. La Figure 3.4 montre que l'intensité de ce pic diminue avec l'augmentation de la fraction massique d'argile. Ce résultat a déjà été reporté dans la littérature dans le cas des systèmes PA12/montmorillonite modifiée (Dennis, et al., 2001; Cho, et al., 2001).

Les nanocomposites, du moins ceux dont la fraction massique de charges  $\phi$  est de 2% et 5 %, présentent un pic de diffraction relativement large à  $2\theta = 2,7^\circ$ . A  $\phi = 1\%$  d'argile, l'intensité des rayons X diffractés par la faible quantité d'argile est noyée dans le bruit du spectre (Eckel, et al., 2004). Dans le cas des nanocomposites chargés à  $\phi = 2\%$  et  $5\%$ , l'intensité de ce pic est plus manifeste. Rappelons que le diffractogramme de la Cloisite<sup>®</sup> 30B montre un pic à  $4,6^\circ$  (Figure 2.5), correspondant à une distance interréticulaire  $d_i = 1,92$  nm. Le pic observé sur les

diffractogrammes des nanocomposites est donc décalé vers les petits angles. Il est associé à une distance interréticulaire  $d_i = 3,3\text{nm}$ , correspondant à une distance interfoliaire de  $2,6\text{nm}$ . L'augmentation de la distance entre les feuillets d'argile est attribuée à la pénétration de la matrice PA12 dans l'espace interfoliaire de la Cloisite<sup>®</sup> 30B, aboutissant à une structure dite intercalée. De plus, les pics de diffraction à un angle  $2\theta$  de  $2,7^\circ$  sont émoussés, ce qui peut être associé à des structures intercalées désordonnées (Vaia, et al., 1997). Cette notion de structure désordonnée pourrait faire écho à l'organisation relativement désordonnée des agrégats observés en MET (Figure 3.3.b et Figure 3.3.c) et au phénomène de pelage reporté dans la littérature, qui conduit à une distribution large des distances interfoliaires (Eckel, et al., 2004). Cet effet de pelage correspond à une délamination partielle en frontière des agrégats (Dennis, et al., 2001).

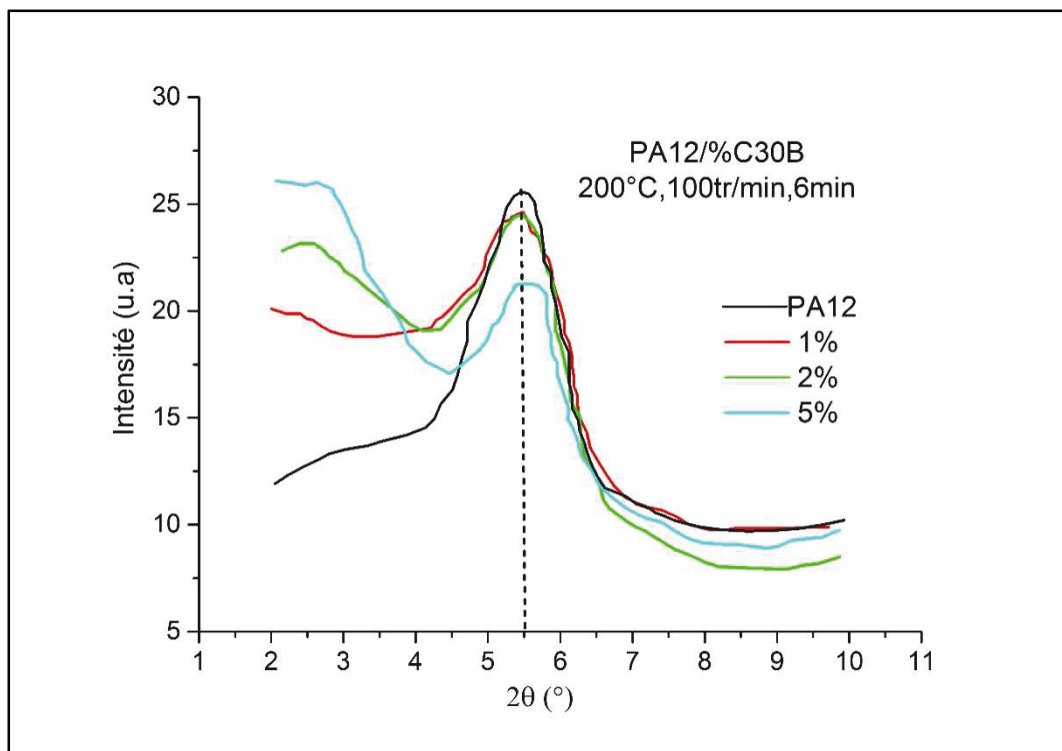


Figure 3.4 : Diffractogrammes du PA12 et des nanocomposites PA12/C30B (Razafinimaro, 2006).

### 3.2.4 Caractérisation par spectroscopie IRTF

Le spectre IRTF de la charge argileuse Cloisite<sup>®</sup> 30B, qui est une montmorillonite organiquement modifiée, est représenté sur la Figure 3.5.

Les modes de vibrations caractéristiques des groupements hydroxyles du réseau silicaté sont présents dans le spectre IR de la montmorillonite modifiée. Il s'agit des modes de déformation

et d'élongation observés respectivement à  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes autour de  $920\text{ cm}^{-1}$  et  $3630\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent respectivement aux modes de déformation et d'élongation des liaisons de  $\text{Al}_2\text{OH}$ , sont caractéristiques d'une argile dioctaédrique comme la montmorillonite.

Dans la montmorillonite, quatre bandes, correspondant aux modes de vibration des liaisons SiO des couches tétraédriques de la montmorillonite, apparaissent entre  $970\text{ cm}^{-1}$  et  $1120\text{ cm}^{-1}$  (Yan, et al., 1996). Si une bande d'absorption à  $1120\text{ cm}^{-1}$  est clairement visible sur le spectre, les trois autres bandes semblent masquées par une bande d'absorption intense centrée à  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est caractéristique du mode de vibration en élongation de la liaison C-C, marquant la présence de groupements alkyl ammonium quaternaires dans la montmorillonite modifiée.

Le spectre IRTF montre aussi des bandes correspondant respectivement aux modes de vibration en déformations symétrique et asymétrique respectivement à  $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ , et de vibration en élongation à  $1470\text{ cm}^{-1}$  des liaisons  $-\text{CH}_2$  (Awad, et al., 2008; Zhoua, et al., 2009; Josh, et al., 2009). Ces trois bandes d'absorption sont également la signature de modification de la montmorillonite.

Le spectre IRTF de la matrice polyamide 12 est représenté sur la Figure 3.6. Le groupement N-H du polyamide 12 est identifiable à partir de deux bandes, l'une qui correspond au mode de vibration en élongation au voisinage de  $3280\text{ cm}^{-1}$  et l'autre au mode de vibration en déformation proche de  $1550\text{ cm}^{-1}$  (Rafiq, et al., 2010). Les bandes observées au voisinage de  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations caractéristiques des liaisons C-N et C=O. Les bandes qui apparaissent proches de  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux groupements O-H.

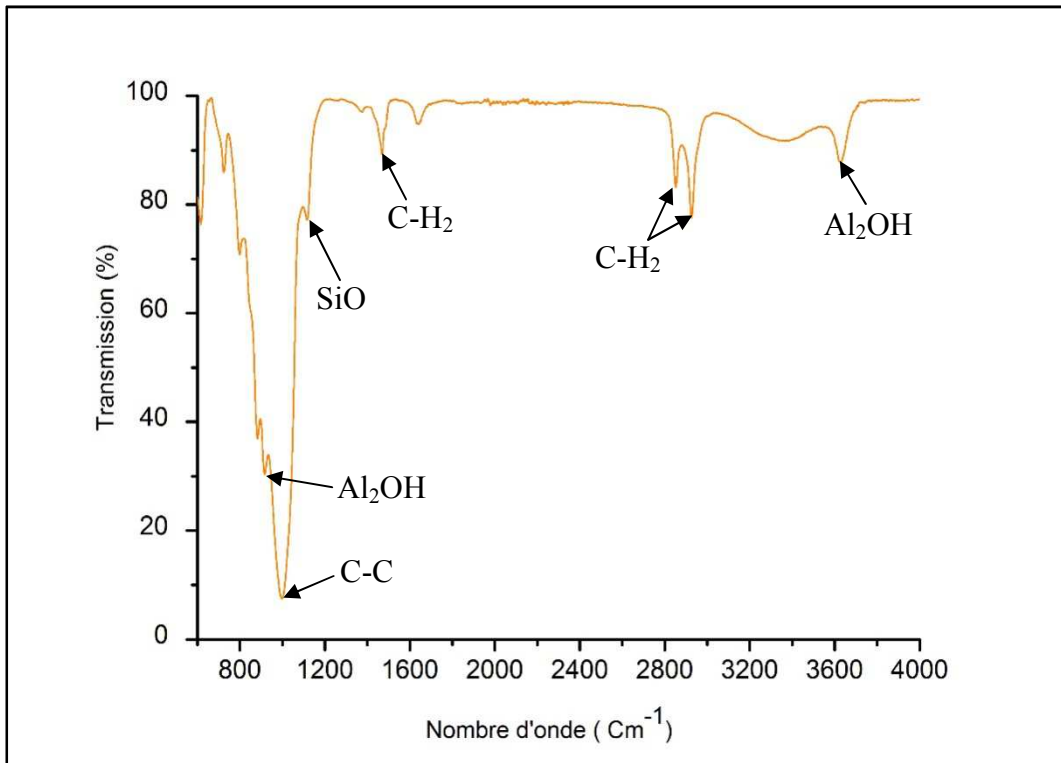


Figure 3.5 : Spectre IRTF de la charge argileuse.

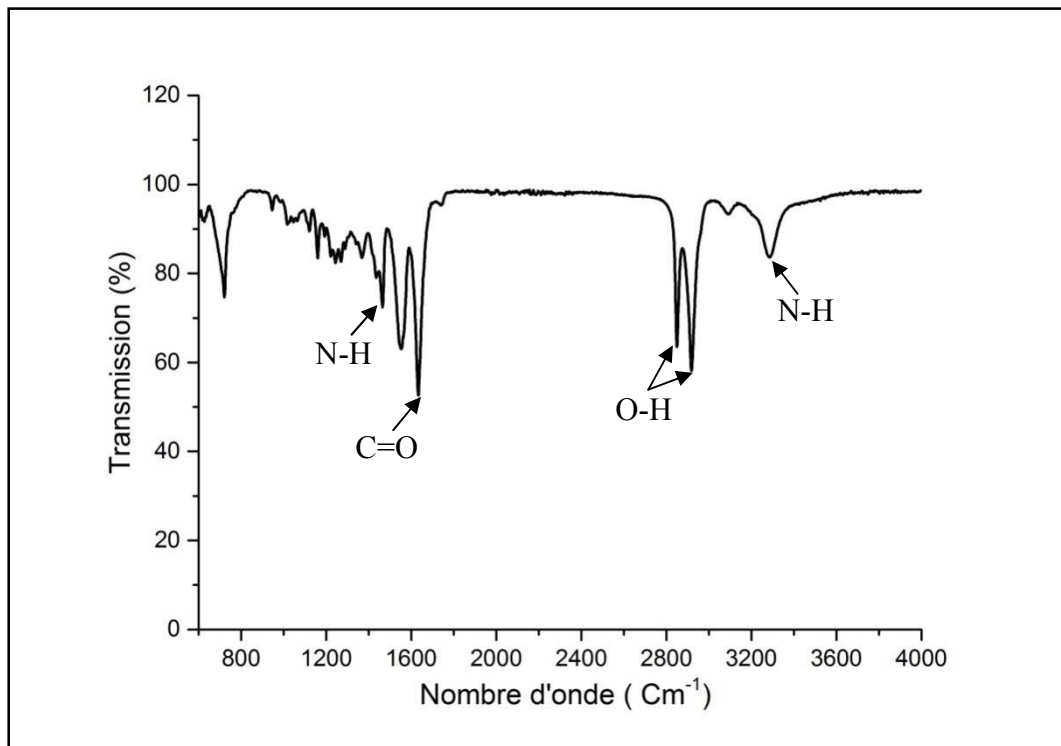


Figure 3.6 : Spectre IRTF de la matrice PA12.

Les spectres IRTF des nanocomposites à différents taux de charges sont représentés sur les Figure 3.7 et Figure 3.8, cette dernière étant un zoom de la plage des ondes allant de 900  $\text{cm}^{-1}$

à  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la présence des charges, est présente dans le spectre des nanocomposites. Elle est toutefois peu marquée, notamment dans le cas des systèmes les moins chargés (Figure 3.8). La bande à  $3630\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique d'une argile dioctaédrique telle que la montmorillonite, n'apparaît plus sur les spectres des nanocomposites (Figure 3.7). Comme évoqué précédemment, les bandes à  $920\text{ cm}^{-1}$  et à  $3630\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons de  $\text{Al}_2\text{OH}$ , leur atténuation ou disparition dans les spectres IRTF nanocomposites est probablement liée à la faible proportion de  $\text{Al}_2\text{OH}$  présente dans la Cloisite<sup>®</sup> 30B qui, de plus, est bien dispersée dans la matrice. A l'inverse, les spectres IRTF des nanocomposites mettent clairement en évidence les bandes à  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité augmente avec la fraction d'argile (Figure 3.7). Ceci signifie que l'alkyl ammonium quaternaire est présent dans les nanocomposites élaborés à  $200^\circ\text{C}$ , jouant donc son rôle dans le phénomène d'intercalation de l'argile par les chaînes du PA12. De plus, les bandes des liaisons SiO, masquées par la bande caractéristique du groupement C-C ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) sur le spectre de la Cloisite<sup>®</sup> 30B, sont clairement observables à  $1020\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$  et  $1075\text{ cm}^{-1}$  sur tous les spectres IRTF des nanocomposites (Figure 3.8). Leur intensité, liée au nombre de liaisons SiO, augmente significativement avec la fraction d'argile. A l'inverse, le rôle minime du mode de vibration en élongation du groupement C-C sur les spectres des nanocomposites pourrait s'expliquer par une distance entre feuillets d'argile plus élevée dans le cas où celle-ci est dispersée dans la matrice polyamide (structure intercalée et/ou partiellement exfoliée), comme l'a montré la diffraction des rayons X.

Les analyses précédentes des microstructures permettent de conclure que les nanocomposites PA12/C30B, mélangés à  $200^\circ\text{C}$ , 100trs/min pendant 6 min, sont constitués de feuillets d'argile isolés (structure partiellement exfoliée), d'empilements de quelques feuillets d'argile (structure partiellement intercalée) et de quelques agrégats micrométriques. Le degré d'exfoliation diminue quand la fraction massique d'argile augmente. Le nombre et la taille des agrégats micrométriques augmentent avec la teneur en argile. L'obtention d'une structure nanocomposite est rendue possible par la présence dans l'argile de l'alkyl ammonium quaternaire (Figure 3.8). L'effet de ce dernier ne semble pas être altéré à la température d'élaboration des nanocomposites, soit  $200^\circ\text{C}$  (Cf. Chapitre 2).

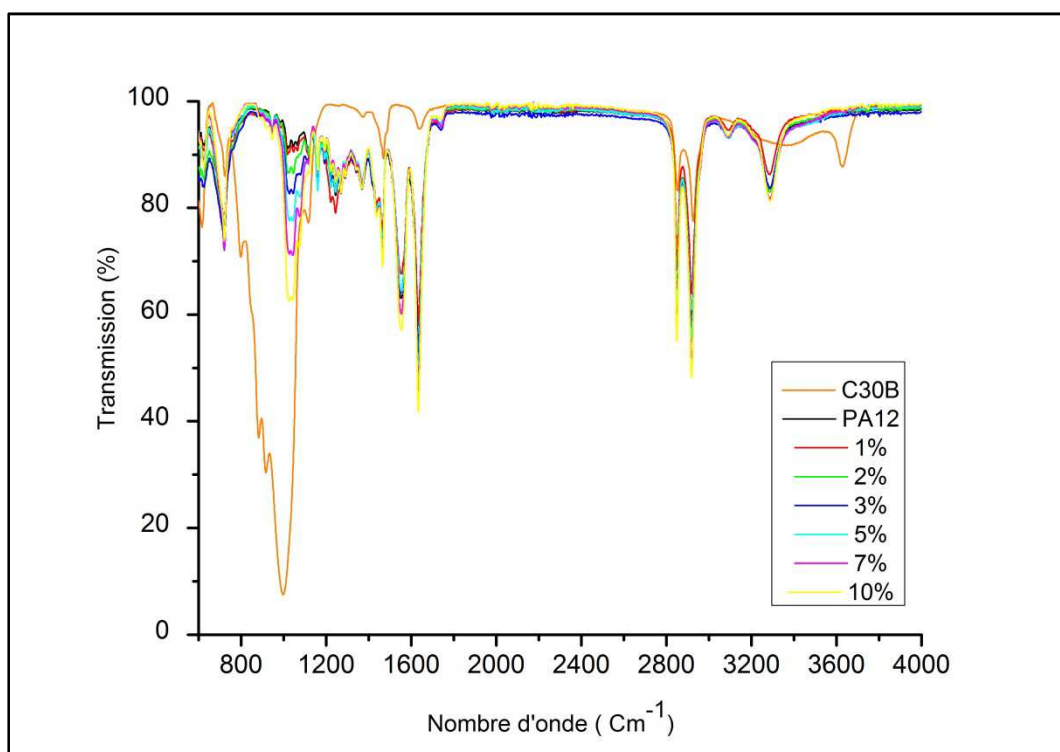


Figure 3.7 : Spectre IRTF des nanocomposites.

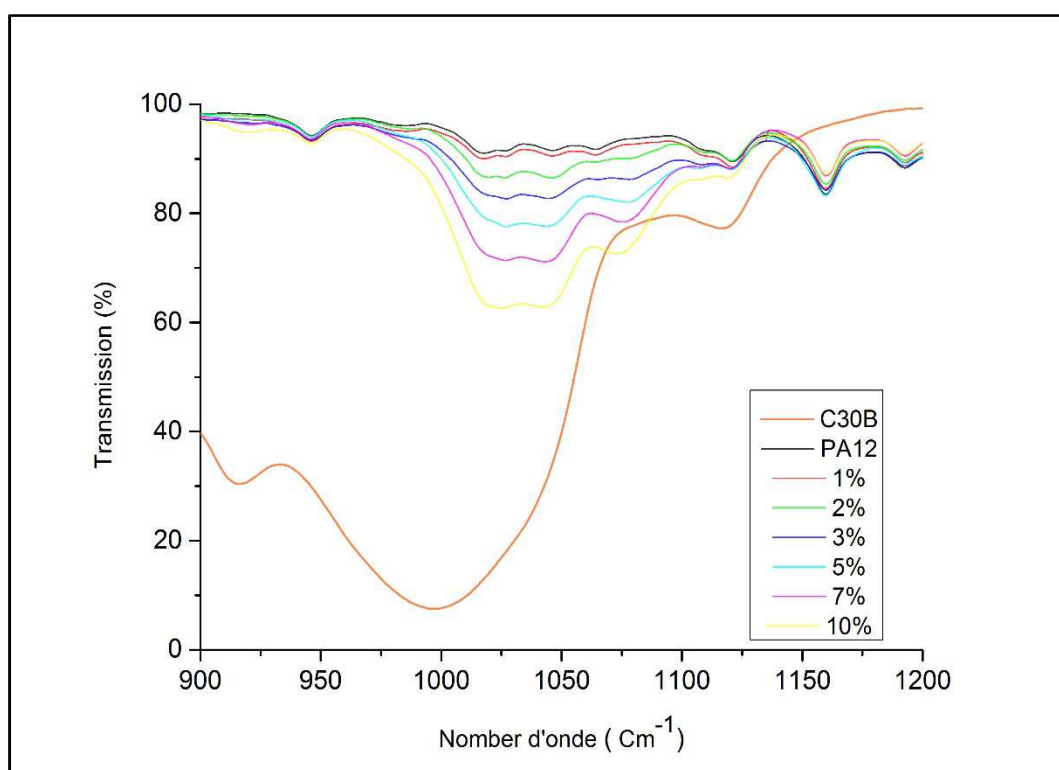


Figure 3.8 : Spectre IRTF des nanocomposites (zoom de la figure 3.7).

Des travaux reliant les propriétés structurales des nanocomposites étudiés dans cette thèse et leurs propriétés rhéologiques à l'état fondu (200°C) ont clairement montré l'existence d'une fraction massique critique  $\phi_c$  de l'ordre de 2% au-delà de laquelle les nanocomposites sont macroscopiquement structurés (Razafinimaro, 2006). Leur structure est alors composée principalement de « domaines », définis comme ensembles d'entités argileuses corrélées entre elles, qui forment un réseau de percolation (Aubry, et al., 2005), et de quelques agrégats micrométriques observés par MEB. Une attention particulière sera donc accordée à une éventuelle mise en évidence d'un tel seuil par les analyses qui vont suivre.

### **3.3 Effet du taux de charge sur les propriétés thermiques des nanocomposites**

Après l'analyse de la structure en fonction du taux de charge, notamment l'état de dispersion de l'argile dans la matrice, l'effet de la fraction massique d'argile sur les propriétés thermiques des nanocomposites est étudié.

#### **3.3.1 Analyse thermogravimétrique**

La Figure 3.9 représente la courbe thermogravimétrique, pour le PA12 et les nanocomposites chargés à  $\phi = 1\%$  à  $10\%$  de Cloisite<sup>®</sup> 30B. Elle a déjà été présentée dans le chapitre 2 où nous nous sommes intéressés uniquement aux températures situées en dehors de la plage comprise entre 400°C et 500°C, ce qui nous avait permis de déterminer la masse d'argile réellement incorporée dans la matrice. Dans cette partie, l'analyse sera menée sur la plage de température comprise entre 400°C et 500°C, domaine de dégradation des nanocomposites étudiés.

Entre 430°C et 480°C, les courbes TGA des nanocomposites et du PA12 représenté sur la Figure 3.9 sont relativement proches. Ceci est le signe que l'argile ne modifie pas sensiblement la stabilité thermique du polyamide 12, comme suggéré par plusieurs auteurs (Kashiwagi, et al., 2004; Dabrowski, et al., 2000). Ce résultat est prévisible puisque, comme observée dans le chapitre 2, paragraphe 2.2.2.2a, la charge argileuse se dégrade significativement, et de façon progressive, entre 200°C et 450°C (Figure 2.16). Toutefois, dans notre cas, l'ajout d'argile abaisse la température de début de dégradation ( $T_{début}$ ) de la matrice et celle mesurée à 50 % de masse résiduelle ( $T_{50\%}$ ), de 5 à 9°C soit de ~1% à ~2% (Tableau 3.2). La température de début de dégradation des nanocomposites est déterminée par

la méthode des tangentes (insert de la Figure 3.9). Ses valeurs sont reportées dans le Tableau 3.2 et représentées sur la Figure 3.10 en fonction de la fraction massique d'argile  $\phi_m$ .

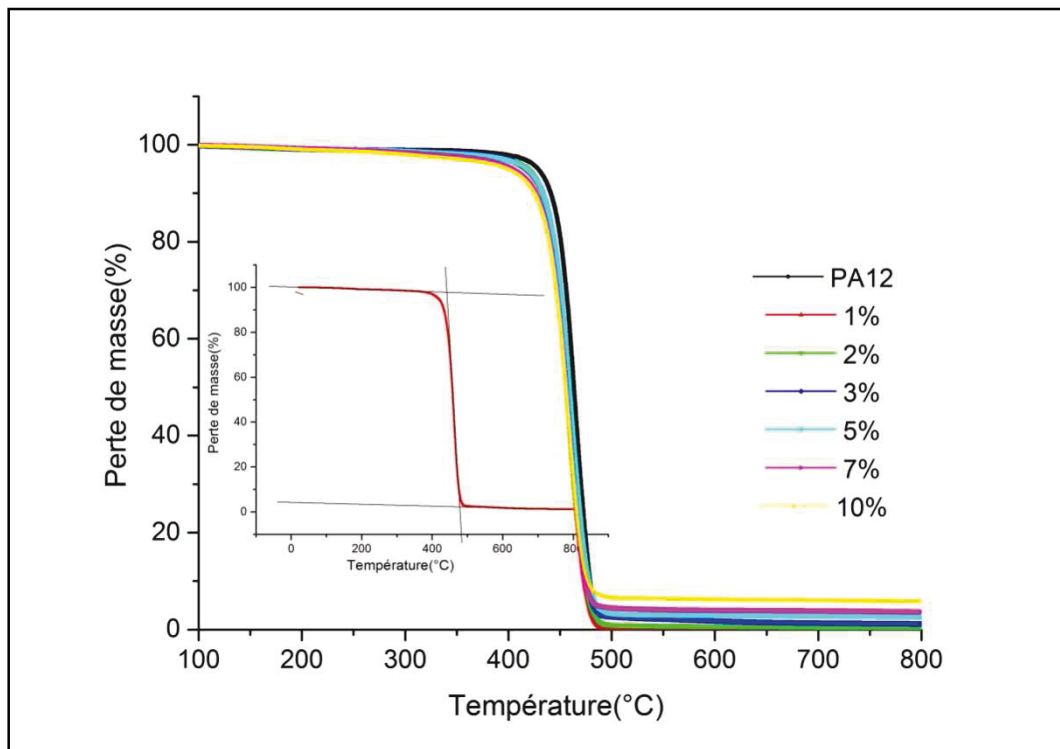


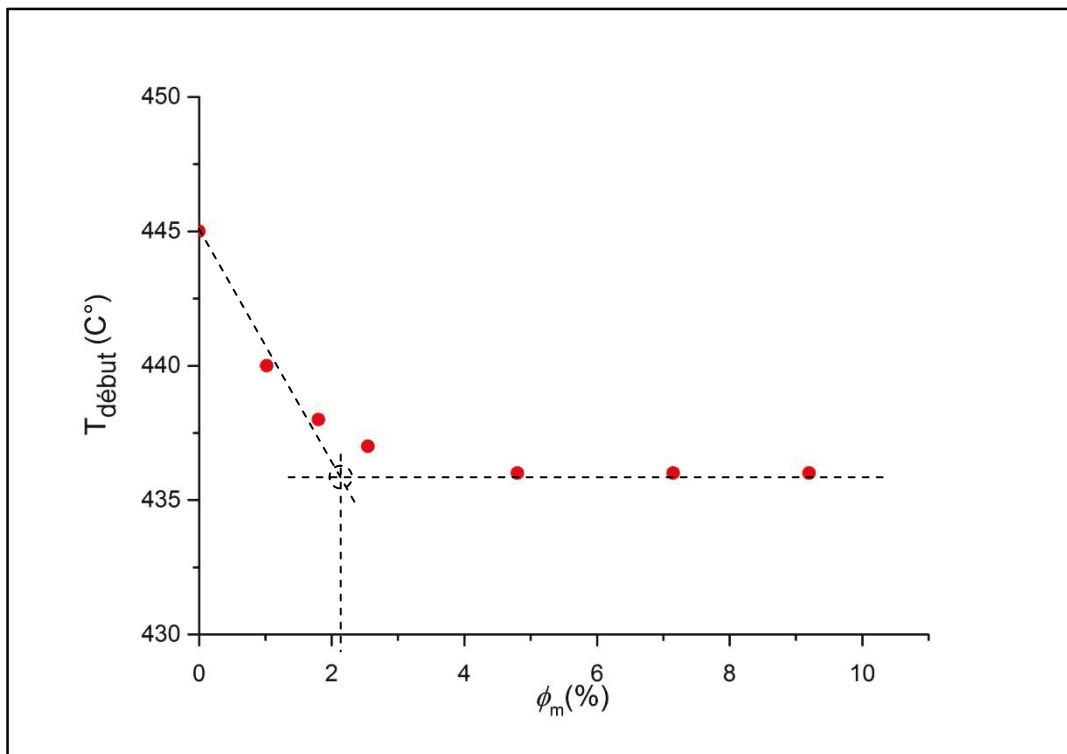
Figure 3.9 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites.

Tableau 3.2 : Températures de dégradation à 50% de masse résiduelle,  $T_{50\%}$ , et de début de dégradation,  $T_{début}$ , pour les différents systèmes

Matériaux	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{début}$ (°C)
PA12	463	445
PA+1%	456	440
PA+2%	456	438
PA+3%	458	437
PA+5%	458	436
PA+7%	456	436
PA+10%	456	436

La Figure 3.10 montre une décroissance brutale de la température de début de dégradation pour les faibles fractions d'argile, suivi d'une stabilisation de cette température à 436°C à des fractions d'argile plus élevées donnant lieu à des composites nanostructurés. La transition entre ces deux comportements se produit pour une fraction massique d'argile  $\sim 2\%$ , fraction au-delà de laquelle les nanocomposites présenteraient un réseau de percolation. En fait, l'ajout

de charges argileuses tend à abaisser la température de début de dégradation du matériau, tant que celui-ci n'est pas suffisamment structuré. Cette diminution est probablement causée par la présence du tensioactif d'argile qui visiblement joue le rôle d'accélérateur de dégradation thermique. Au-delà du seuil de percolation,  $\phi \sim 2\%$ , ce phénomène est atténué par la structuration physique du réseau qui forme une barrière thermique et stabilise la température de début de dégradation des nanocomposites à une valeur plus faible de  $10^\circ\text{C}$  soit  $\sim 2\%$  par rapport à celle de la matrice PA12.



**Figure 3.10 : Température de début de dégradation en fonction de la fraction massique d'argile.**

La dégradation du PA12 s'étend sur une plage de températures comprise entre  $445^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$ , soit  $\Delta T = 45^\circ\text{C}$  (Figure 3.9). La Figure 3.11 représente la dérivée de la courbe thermogravimétrique, pour le PA12 et les nanocomposites chargés de 1% à 10% de Cloisite<sup>®</sup> 30B. Elle montre un maximum d'intensité de dégradation à une température de  $464^\circ\text{C}$  qui diminue quand le taux de charges est supérieur à 1%. En effet, l'intensité du pic de la dérivée diminue en valeur absolue d'environ 3,1, pour le PA12 pur et le nanocomposite chargé à 1% de C30B, à environ 2,5 pour le nanocomposite chargé à 10% de C30B.

On peut donc conclure que l'ajout de montmorillonite au PA12 diminue la température de début de dégradation du mélange, lorsqu'on est en dessous du seuil de percolation.

Cependant, dans tous les cas, la vitesse de dégradation des nanocomposites diminue au fur et à mesure que la proportion d'argile ajoutée augmente.

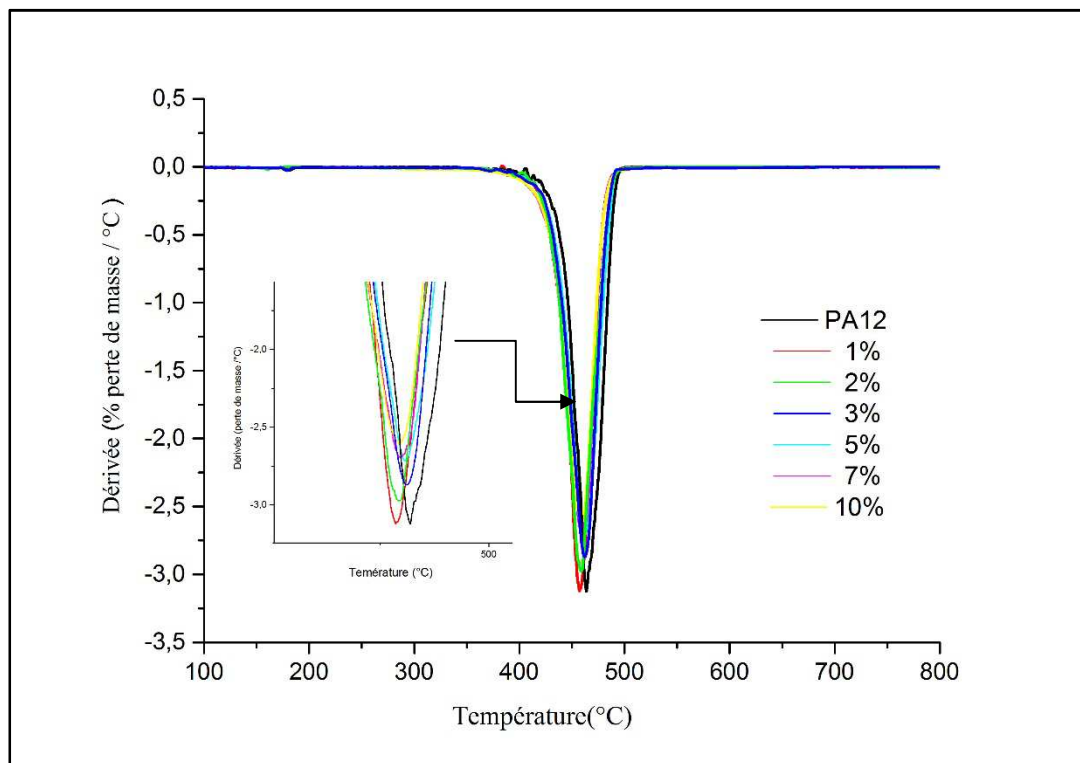


Figure 3.11 : Dérivées des courbes ATG du PA12 et des nanocomposites.

### 3.3.2 Analyse Thermique Différentielle

Pour évaluer l'influence de l'argile sur la température de transition vitreuse  $T_g$ , la fusion et la recristallisation des nanocomposites PA12/C30B, des analyses thermiques différentielles ont été effectuées sur ces mélanges (paragraphe 2.2.2.2.b).

Les montées en température sont réalisées avec une rampe de 10°C/min, sous atmosphère d'azote. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la

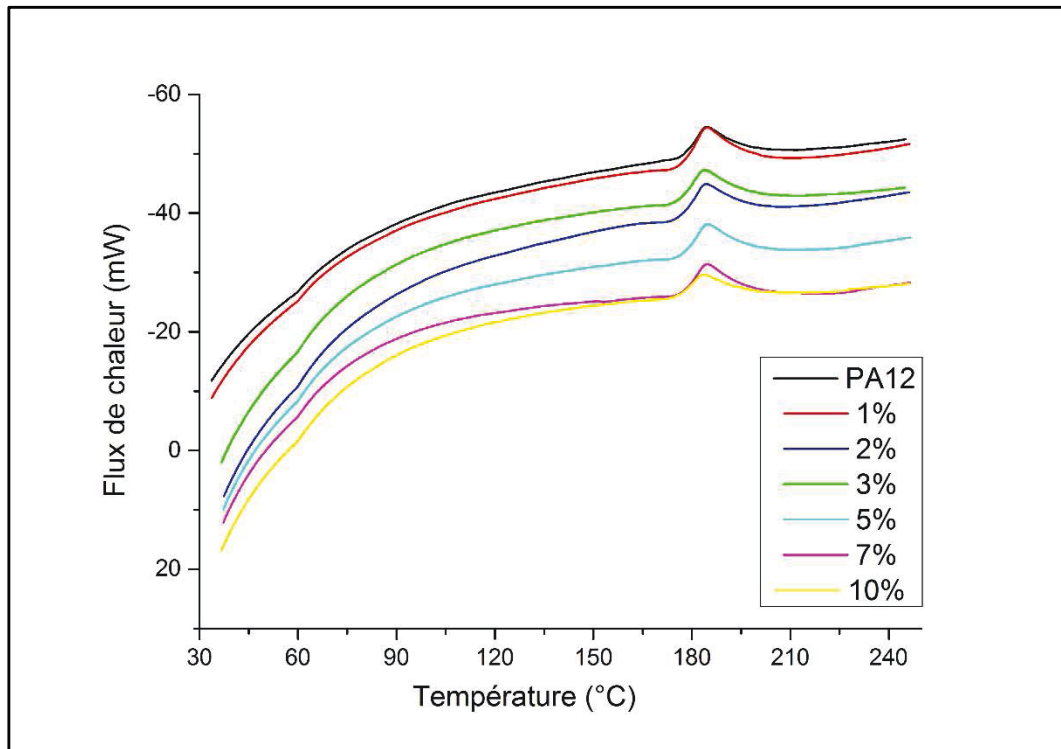


Figure 3.12. Ils permettent de déterminer la température de transition vitreuse  $T_g$ , la température de fusion  $T_f$  et l'enthalpie spécifique de fusion  $\Delta H_f$ .

Le degré de cristallinité  $X_c$  est déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(1-0,01\phi_m)\Delta H_{fc}} \times 100 \quad 3.1$$

$\Delta H_{fc} = 209,02$  J/g étant l'enthalpie spécifique de fusion d'un échantillon de PA12 qui est à 100% cristallin (McNally, et al., 2003) et  $\phi_m$  la fraction massique d'argile.

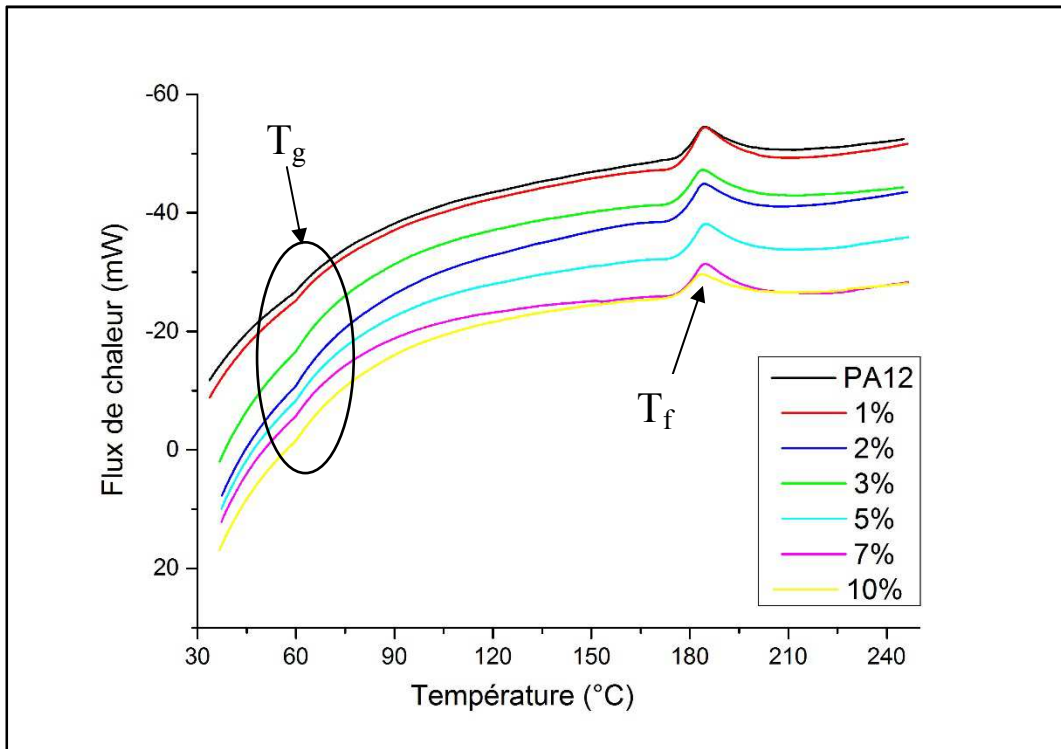


Figure 3.12 : Thermogrammes de fusion (phase de chauffage).

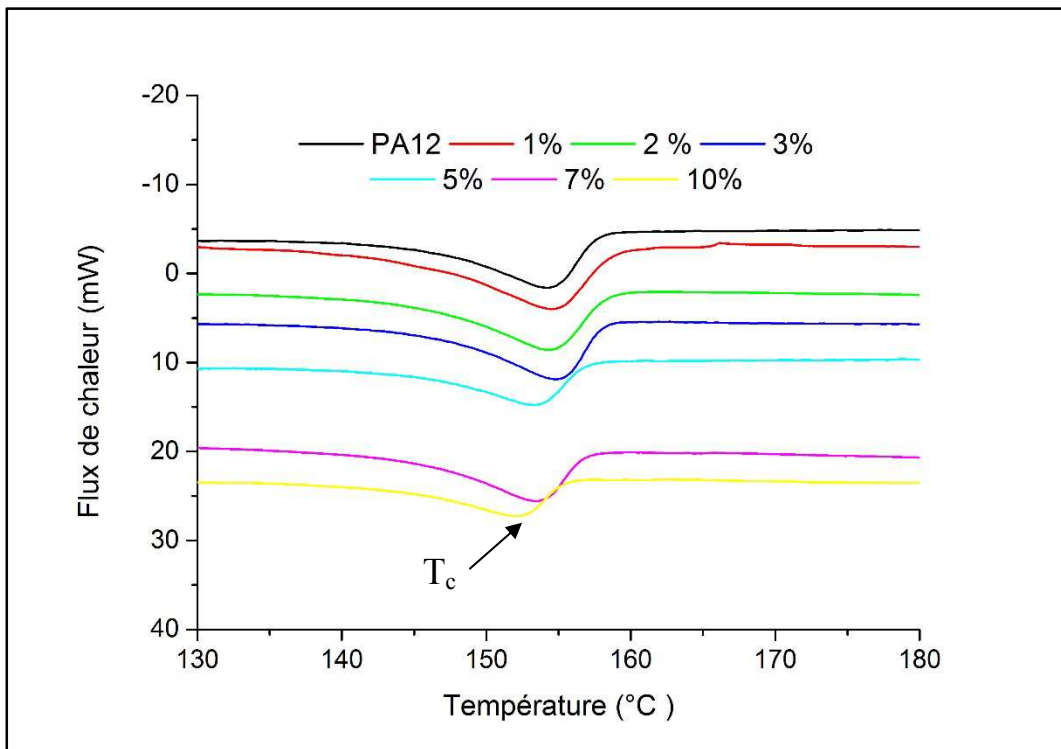


Figure 3.13 : Thermogrammes de cristallisation (phase de refroidissement).

Les descentes en température ont été réglées avec une rampe de 10°C/min et sous atmosphère d'azote, conditions expérimentales identiques aux montées en température. Les

résultats sont représentés sur la Figure 3.13, en termes de flux de chaleur absorbé en fonction de la température, dans le domaine qui met en évidence le pic associé à la température de cristallisation  $T_c$ .

Les températures des différentes transitions thermiques, définies au début des pics respectifs de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, l'enthalpie spécifique de fusion et le degré de cristallinité sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

Pour tous les systèmes, la température de transition vitreuse est voisine de 60°C. Elle semble légèrement augmenter quand la fraction d'argile est élevée ( $\phi = 10\%$ ). La température de fusion des nanocomposites est insensible à la fraction massique d'argile ajoutée dans une proportion  $\leq 5\%$ . Elle diminue légèrement lorsque  $\phi > 5\%$ . Les taux de cristallinité (Eq. 1.1) des nanocomposites sont proches de celui de la matrice PA12 (Tableau 3.3), ce qui signifie que l'argile n'a que peu d'effet sur la quantité des cristallites présentes dans le matériau, ce qui concorde avec les résultats de la littérature (Ogata, et al., 1997; Jimenez, et al., 1997). Le Tableau 3.3 montre aussi que l'ajout de 1% d'argile augmente de 1°C la température de cristallisation du PA12, qui est de 157,6°C. Au-delà de cette fraction, la température de cristallisation des nanocomposites diminue légèrement quand la fraction d'argile augmente, ce qui va dans le sens des travaux de Chaou (2010) et de Ghanbari et al. (2012), menés sur des systèmes polyéthylène téréphtalate/Cloisite<sup>®</sup> 30B. Ceci laisse penser que l'argile n'agit pas comme agent de nucléation de la cristallisation.

**Tableau 3.3 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites.**

<b>Matériaux</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
<b>PA12</b>	59,7	178	34,4	158	16,4
<b>PA+1%</b>	59,7	177	34,3	159	16,6
<b>PA+2%</b>	59,7	177	34,8	158	17,0
<b>PA+3%</b>	59,6	177	34,8	158	17,2
<b>PA+5%</b>	59,7	177	34,4	157	17,3
<b>PA+7%</b>	60	176	33,1	156	17,0
<b>PA+10%</b>	60,3	176	32,2	155	17,1

Tous ces résultats montrent que la présence d'argile n'affecte que très peu les propriétés thermiques de la matrice PA12, en particulier dans la gamme de températures inférieures à la température d'élaboration des nanocomposites de 200°C.

## 3.4 Caractérisations des propriétés mécaniques

### 3.4.1 Analyse mécanique dynamique

Les paramètres viscoélastiques des nanocomposites ont été extraits à partir d'essais menés sur la machine DMTA de type VA4000, de la société Metravib. En effet, des essais en traction, sous sollicitation cyclique, ont été réalisés sur des échantillons de forme rectangulaire sous trois modes : balayage en déformation, balayage en fréquence et balayage en température. Ils ont été menés suivant le protocole défini au chapitre 2. Les données expérimentales obtenues permettent d'étudier, entre autres, les propriétés viscoélastiques des matériaux à travers l'analyse du module de conservation  $E'$ , du module de perte  $E''$  et du facteur d'amortissement  $\tan\delta$ .

#### 3.4.1.1 Balayage en déformation

Le balayage en déformation permet principalement d'identifier les zones de comportement linéaire et non-linéaire du matériau, d'évaluer, de manière qualitative, la rigidité de ce matériau et d'estimer sa viscosité, à une fréquence et une température données.

La Figure 3.14 montre, pour la matrice PA12 et les nanocomposites, l'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la déformation  $\varepsilon$ , à la fréquence de 1 Hz et à température ambiante. Le module de conservation présente un plateau aux faibles déformations dont la valeur augmente avec l'ajout d'argile, de 1400 MPa pour le PA pur à 2200 MPa pour le nanocomposite PA/10%C30B.

Le changement de pente qui apparaît sur les courbes de la Figure 3.14, permet de déterminer une déformation limite entre les zones de comportement linéaire et non linéaire du matériau. Elle se manifeste à une échelle locale (mesures avec une machine de type DMA) beaucoup plus vite qu'à une échelle globale du matériau (mesures avec une machine de traction). Dans cette étude, elle passe de  $\sim 2.10^{-3}$  pour la matrice à  $\sim 1.10^{-3}$  pour le nanocomposite PA/10%C30B. La présence des charges explique donc l'apparition des non-linéarités à des déformations plus faibles dans le cas des nanocomposites.

Pour les nanocomposites fortement chargés, c'est-à-dire présentant un réseau de percolation, une seconde rupture de pente est mise en évidence à des déformations plus élevées, à  $\sim 5.10^{-3}$

par exemple, pour le nanocomposite chargé à 10% d'argile (Figure 3.14). Ce changement de pente pourrait être attribué aux non linéarités occasionnées par la destruction du réseau.

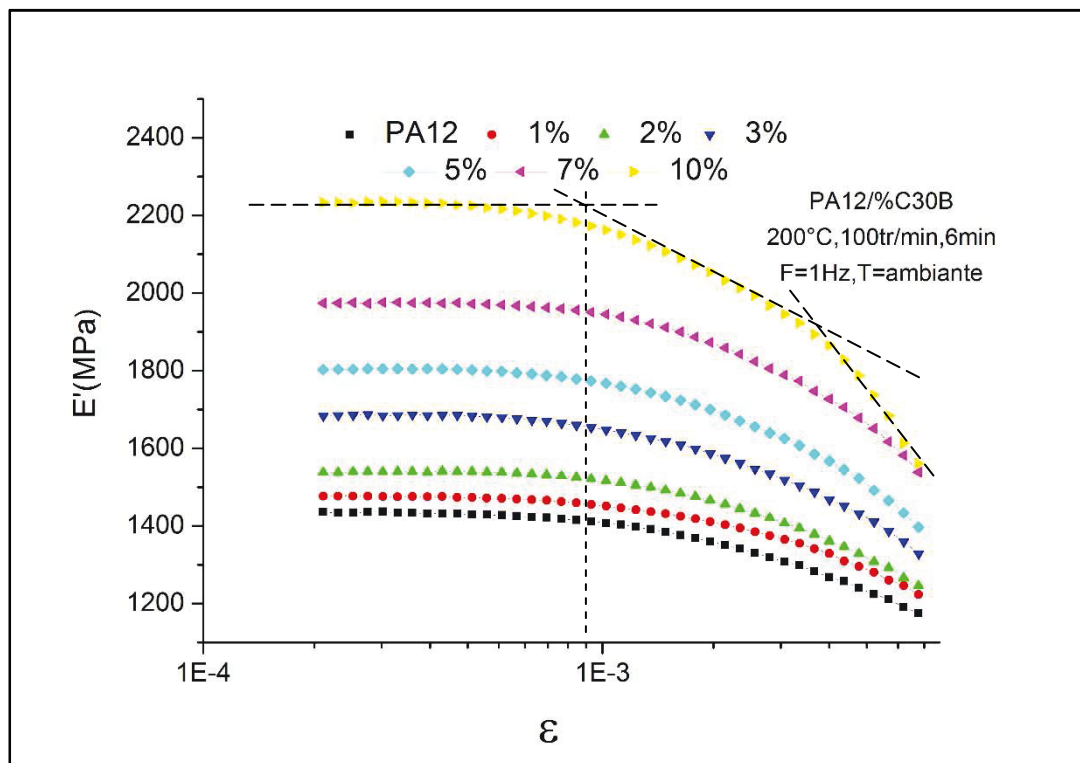


Figure 3.14 : Représentation semi-logarithmique du module de conservation en fonction de la déformation

La Figure 3.15 représente le module de perte  $E''$  en fonction de la déformation  $\epsilon$ , à une fréquence de 1 Hz et à température ambiante, pour la matrice PA12 et les nanocomposites. Le module de perte présente un plateau aux faibles déformations dont la valeur varie de  $\sim 50$  MPa pour la matrice à  $\sim 70$  MPa pour le nanocomposite constitué de 10% d'argile. Ainsi, la viscosité des nanocomposites augmente avec l'ajout d'argile, au même titre que leur rigidité.

Sur toute la plage de déformation d'analyse, le module de perte est plus faible que le module de conservation, ce qui signifie que la contribution de la viscosité est moindre par rapport à celle de l'élasticité dans le comportement mécanique global des nanocomposites étudiés. Par ailleurs, contrairement au module de conservation, le module de perte augmente quand la déformation croît, quelle que soit la fraction massique d'argile, ce qui suggère que si l'on suppose que le matériau a un comportement purement viscoélastique, celui-ci perd son élasticité au dépend de sa viscosité, à mesure que la déformation augmente. Cet aspect est accentué aux déformations élevées (Figure 3.14 et Figure 3.15).

Le nanocomposite chargé à 1% d'argile présente un comportement proche de celui de la matrice, mettant en évidence un changement de pente, pour une déformation de  $\sim 8,6 \cdot 10^{-4}$ . Cette déformation n'est plus que de  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  pour le nanocomposite chargé à 10% d'argile. Comme dans le cas du module de conservation  $E'$  (Figure 3.14), ce changement de pente indique la transition entre les zones linéaire et non-linéaire, et est lié à la présence des charges. La déformation limite déterminée à partir des variations du module de perte (Figure 3.15) est environ deux fois plus petite que celle déduite des courbes représentant le module élastique (Figure 3.14). Ce résultat signifie que le module de perte  $E''$  est plus sensible que le module de conservation  $E'$  aux effets de non linéarités de comportement du matériau. En effet, la transition entre le domaine linéaire et le domaine non linéaire s'affiche de manière progressive dans l'évolution de  $E'$  alors qu'elle apparaît plus tôt et de façon relativement plus marquée dans l'évolution de  $E''$ . Notons que les analyses rhéologiques menées en cisaillement sur ces mêmes nanocomposites à l'état fondu, ont mis en évidence des valeurs du seuil de déformation indépendantes des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  (Razafinimaro, 2006).

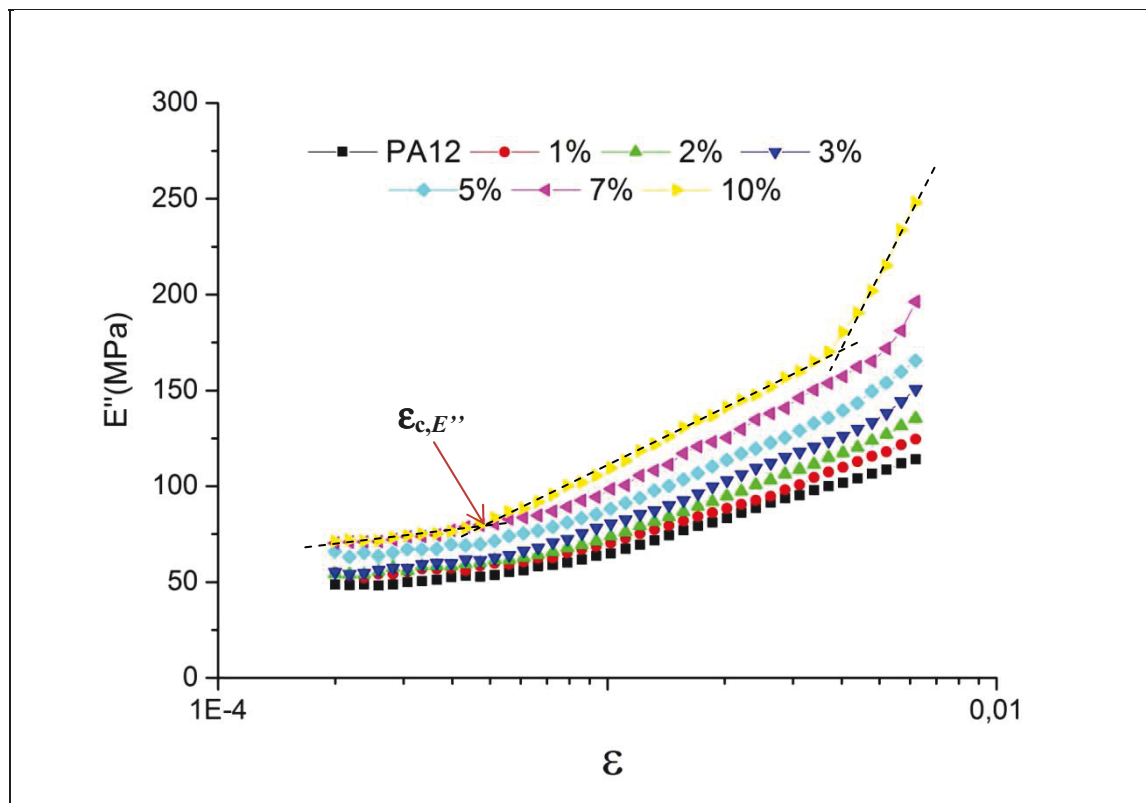


Figure 3.15 : Représentation semi-logarithmique du module de perte en fonction de la déformation pour le PA12 et les nanocomposites.

Enfin, pour les nanocomposites fortement chargés ( $\phi > 2\%$ ), c'est-à-dire présentant à priori un réseau de percolation, le module  $E''$  présente une seconde rupture de pente à des déformations plus élevées (Figure 3.15). Ce changement de pente, plus prononcé pour  $\phi = 10\%$ , se révèle à une déformation de plus en plus petite à mesure que la fraction massique d'argile  $\phi$  augmente. Ce phénomène est probablement lié à la destruction du réseau de domaines connectés, aux grandes déformations. Il est plus apparent sur la Figure 3.16 qui montre la  $\tan\delta$  en fonction de la déformation.

Les deux changements de pente, observés sur les courbes de  $E'$  et de  $E''$ , peuvent être attribués, pour le premier aux non-linéarités occasionnées par les entités argileuses et pour le second à celles liées aux réseaux formés par des domaines corrélés d'entités argileuses. Le 2<sup>ème</sup> changement de pente, observé aux grandes déformations à l'état solide, n'est pas mis en évidence par les analyses rhéologiques des mêmes nanocomposites à l'état fondu (Razafinimaro, 2006). Ceci est probablement lié au fait que dans le cas de l'état fondu, les macromolécules de la matrice ont une grande liberté de mouvement, ce qui évite la perturbation des réseaux argileux dans le domaine de sollicitation choisi.

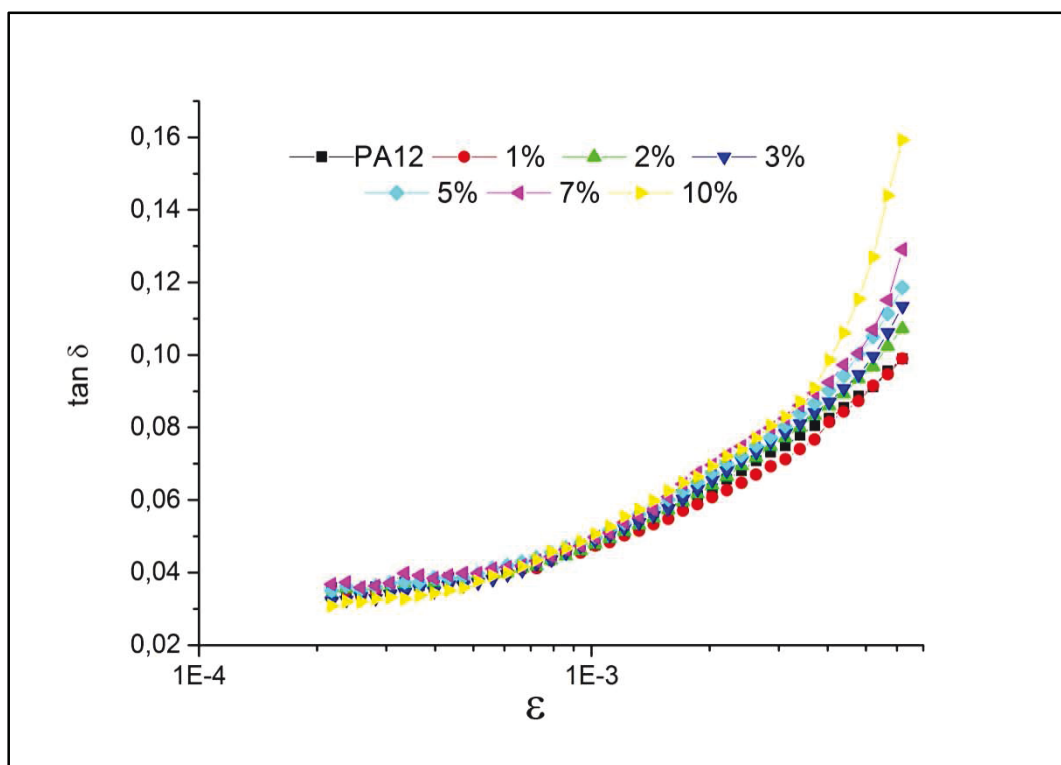


Figure 3.16 : Évolution de  $\tan\delta$  en fonction de la déformation pour le PA12 et les nanocomposites.

La Figure 3.17 représente la déformation limite qui sépare le domaine linéaire du domaine non linéaire, en fonction de la fraction massique d'argile, pour le module de conservation, d'une part, et pour le module de perte, d'autre part. Ces courbes traduisent, qualitativement, les effets de l'ajout d'argile sur les étendues des zones linéaires et non-linéaires de comportement du matériau. Elles sont linéairement décroissantes car les non-linéarités de comportement apparaissent à des déformations d'autant plus faibles que le taux d'argile est élevé.

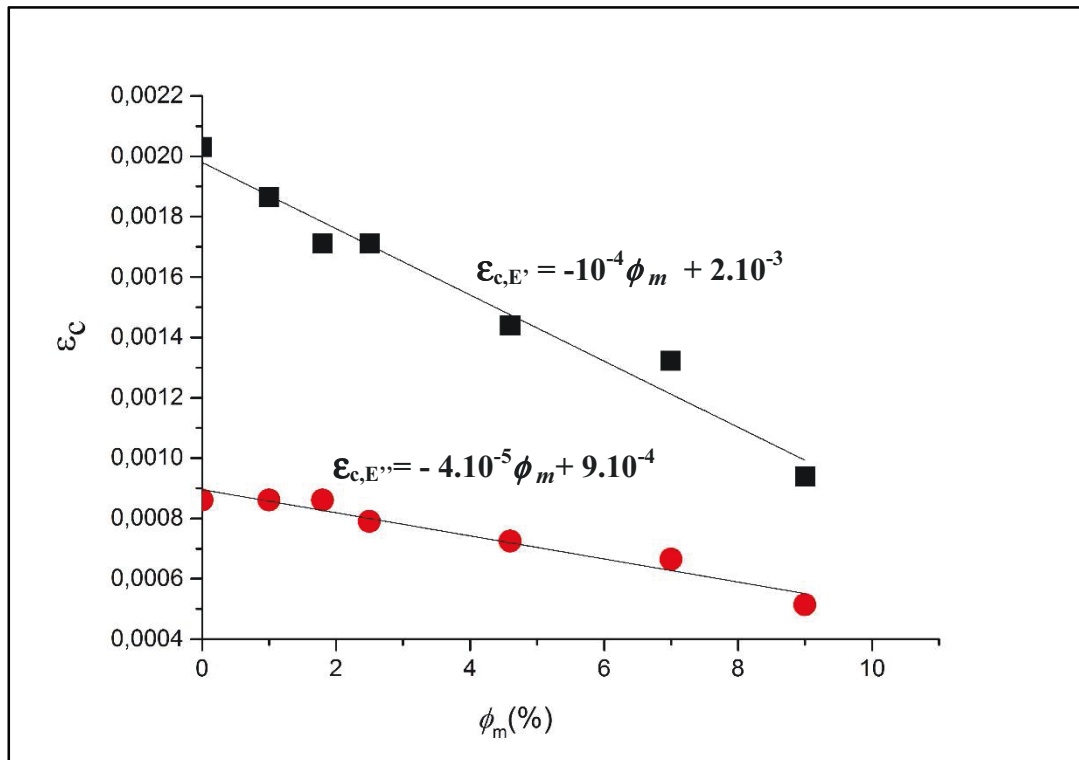


Figure 3.17 : Déformation limite en fonction de la fraction massique  $\phi_m$ .

Il faut noter que la déformation critique  $\gamma_c$ , déterminée à l'état fondu pour ces matériaux, décroît aussi avec la quantité d'argile ajoutée (Razafinimaro, 2006). Cependant, cette décroissance, traduisant l'importance de la non linéarité du comportement induite par la présence des entités argileuses, est linéaire à l'état solide ( $\epsilon_c \sim \phi^{+1}$ ) (Figure 3.17) alors qu'elle est non linéaire à l'état fondu ( $\gamma_c \sim \phi^{-1}$ ) (Aubry, et al., 2005). Au-delà de la différence de sollicitation appliquée (cisaillement en fondu et traction en solide) et de la différence de sensibilité entre les appareils utilisés à l'état fondu et à l'état solide, ces résultats peuvent s'expliquer, en partie, par la distinction entre les interactions charge/charge et matrice/charge ainsi que celle de la mobilité des chaînes de polymères, à l'état fondu et à l'état solide. En effet, les mouvements entre les chaînes moléculaires des polymères sont beaucoup plus aisés

à l'état fondu qu'à l'état solide. Par conséquent, les interactions charge/charge sont plus prononcées dans le premier cas de figure. Il faut, toutefois, souligner que les phénomènes qui gouvernent la transition linéaire/non-linéaire dépendent, en plus de l'état du nanocomposite (fondu ou solide) et des proportions de charges, d'autres facteurs tels que les types de constituants.

### 3.4.1.2 Balayage en fréquence

Le balayage en fréquence permet de caractériser, entre autres, l'impact de la vitesse de sollicitation sur les propriétés viscoélastiques du matériau. Tous les balayages en fréquence ont été effectués sous une amplitude de déformation dynamique de  $7.10^{-4}$ , valeur choisie dans la zone de comportement linéaire des matériaux étudiés.

La Figure 3.18 représente le module de conservation en fonction de la fréquence, mesuré à température ambiante pour la matrice PA12 et les nanocomposites. Cette figure montre clairement que le module de conservation  $E'$  croît rapidement aux faibles fréquences et commence à se stabiliser à partir d'une fréquence proche de 1Hz, comme montré sur la Figure 3.19.

Par ailleurs, sur toute la plage de fréquences étudiées, de 0,01Hz à 40Hz, le module de conservation augmente significativement avec la fraction d'argile, traduisant le rôle de renfort joué par l'argile (Figure 3.18). La Figure 3.20, qui représente le module de conservation relatif  $E'_{relatif} = E'_{nanocomp}/E'_{matrice}$  en fonction la fraction d'argile ajoutée, à différentes fréquences, met clairement en évidence que cette augmentation est indépendante de la fréquence de sollicitation. Cette évolution présente une rupture de pente à une fraction volumique d'argile  $\phi = \sim 2\%$  qui représente le seuil de percolation. Rappelons que ce seuil a déjà été mis en évidence sur les propriétés rhéologiques de ces matériaux à l'état fondu, ainsi que sur leur température de début de dégradation, lors des analyses ATG. Notons aussi que l'augmentation relative du module de conservation est plus faible au-delà de cette fraction critique, c'est-à-dire pour des nanocomposites présentant un réseau de percolation. Cet aspect est mis en évidence par des modèles analytiques publiés dans la littérature notamment par le modèle à deux phases de (Takayanagi, et al., 1964) et celui à trois phases de X.L. Ji *et al.* (2002), modèles appliqués avec succès dans le cas de nanocomposites PA12/C30B par N. Aït Hocine et al. ((2008).

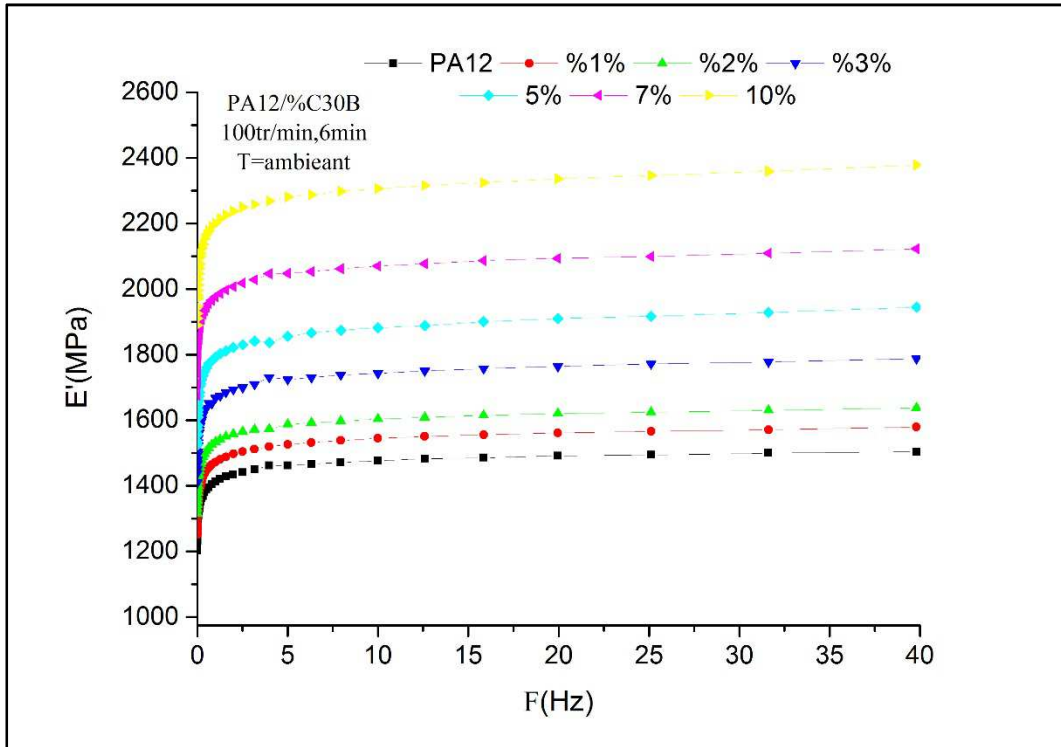


Figure 3.18 : Module de conservation du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence.

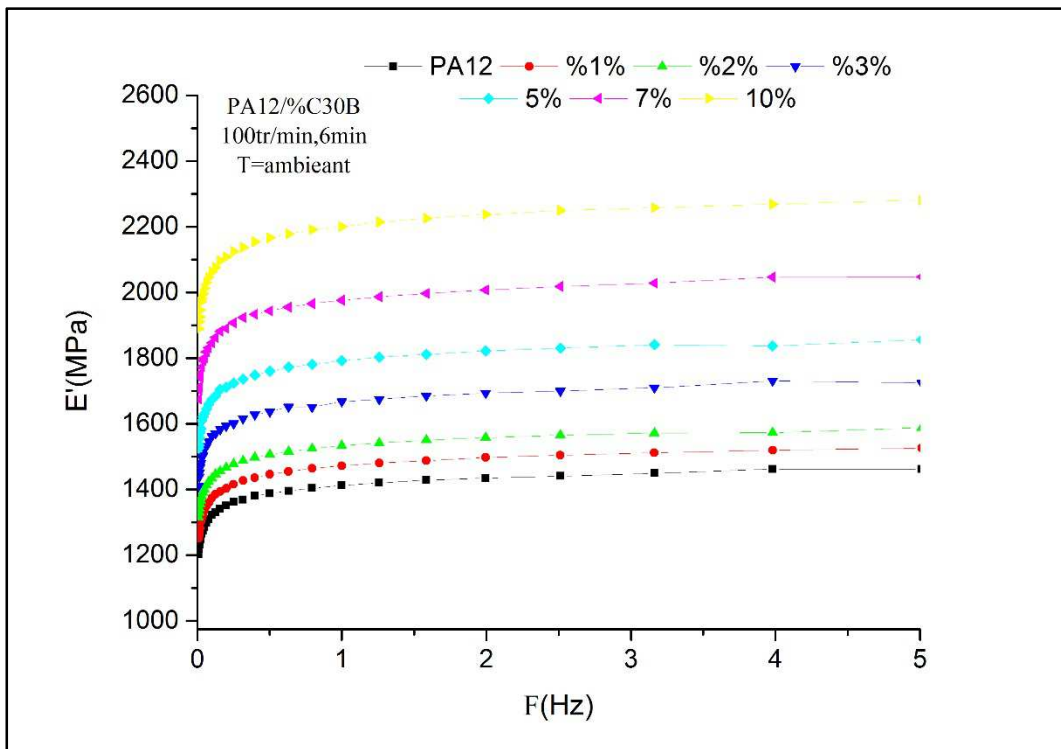
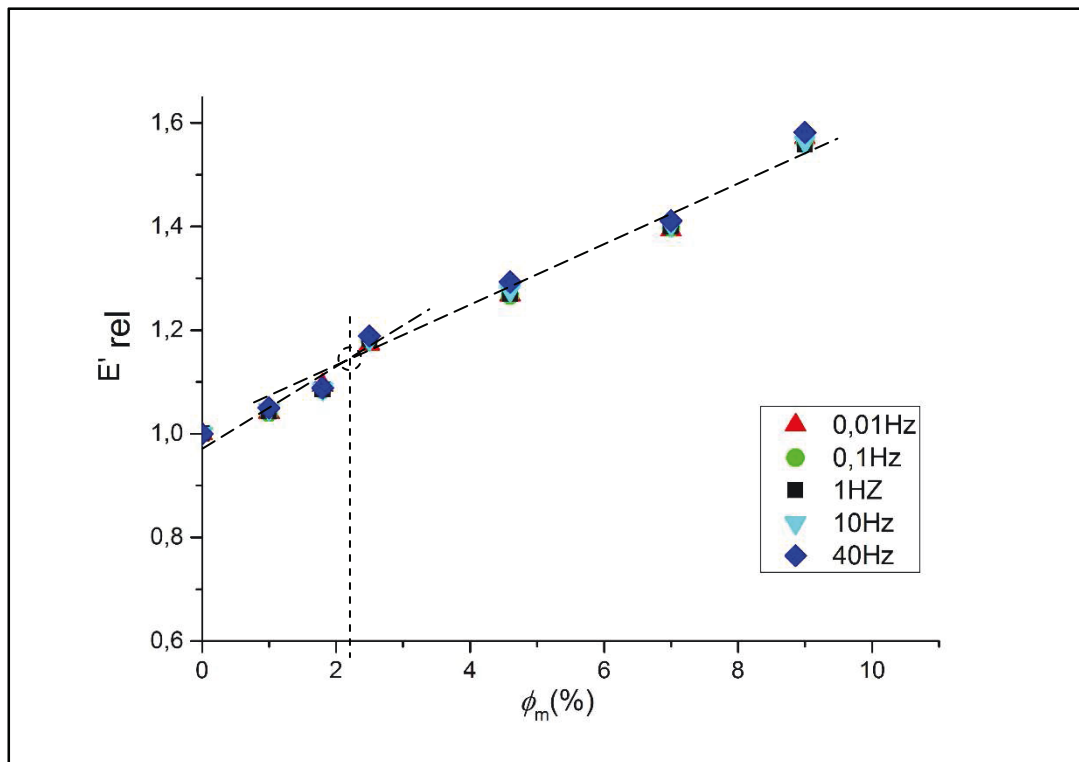


Figure 3.19 : Module de conservation du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence : zoom entre 0 et 5Hz

L'augmentation de  $E'_{relatif}$  en fonction de  $\phi_m$  est nettement moins marquée que celle observée sur le module relatif de conservation,  $G'_{relatif}$ , mesuré à l'état fondu à 200°C (Razafinimaro, 2006). En effet, pour 10% d'argile,  $E'_{relatif}$  est égal à  $\sim 1,6$  quelle que soit la fréquence d'analyse (Figure 3.20), alors que  $G'_{relatif}$  est égal à  $\sim 10^5$  pour une fréquence de 0,01 Hz et  $G'_{relatif} \sim 10$  pour une fréquence de 40 Hz (Razafinimaro, 2006). Si cette augmentation est indépendante de la fréquence d'essai pour les nanocomposites à l'état solide (Figure 3.20), elle est très dépendante de la fréquence pour les nanocomposites à l'état fondu, dont le comportement rhéologique aux très faibles fréquences est gouverné par les nanoparticules d'argile. Ces résultats suggèrent que les effets des charges sont beaucoup plus manifestes au sein des matrices fondues que dans les matrices solides, en raison notamment de la différence de rigidité matrice/charge qui est plus grande dans le cas des nanocomposites à l'état fondu.



**Figure 3.20 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences.**

La Figure 3.21 représente le module de perte en fonction de la fréquence, mesuré à température ambiante pour la matrice PA12 et les nanocomposites. Contrairement au module de conservation, le module de perte diminue rapidement aux faibles fréquences. Cependant, comme le module de conservation, il tend à se stabiliser à partir d'une fréquence proche de

1Hz, comme montré sur la Figure 3.22. Cette fréquence de transition est la même que celle affichée par l'évolution du module de conservation  $E'$  (Figure 3.19).

Par ailleurs, sur toute la plage de fréquence d'analyse, le module  $E''$  est beaucoup plus faible que le module  $E'$ , confirmant la faible proportion de la viscosité par rapport à l'élasticité dans le comportement des nanocomposites.

Notons que pour ces mêmes matériaux à l'état fondu, les modules de conservation et de perte augmentent tous les deux avec la fréquence.

Le module de perte  $E''$  croît avec l'augmentation de la fraction d'argile, quelle que soit la fréquence de l'étude. Cette tendance s'exprime parfaitement sur la Figure 3.23 qui montre le module relatif de perte  $E''_{relatif}$  en fonction de la fraction d'argile, à différentes fréquences. Mais, à l'inverse du module de conservation relatif qui est indépendant de la fréquence pour une fraction massique d'argile donnée, le module de perte relatif augmente quand la fréquence de sollicitation augmente, en particulier dans le cas des nanocomposites les plus chargés.

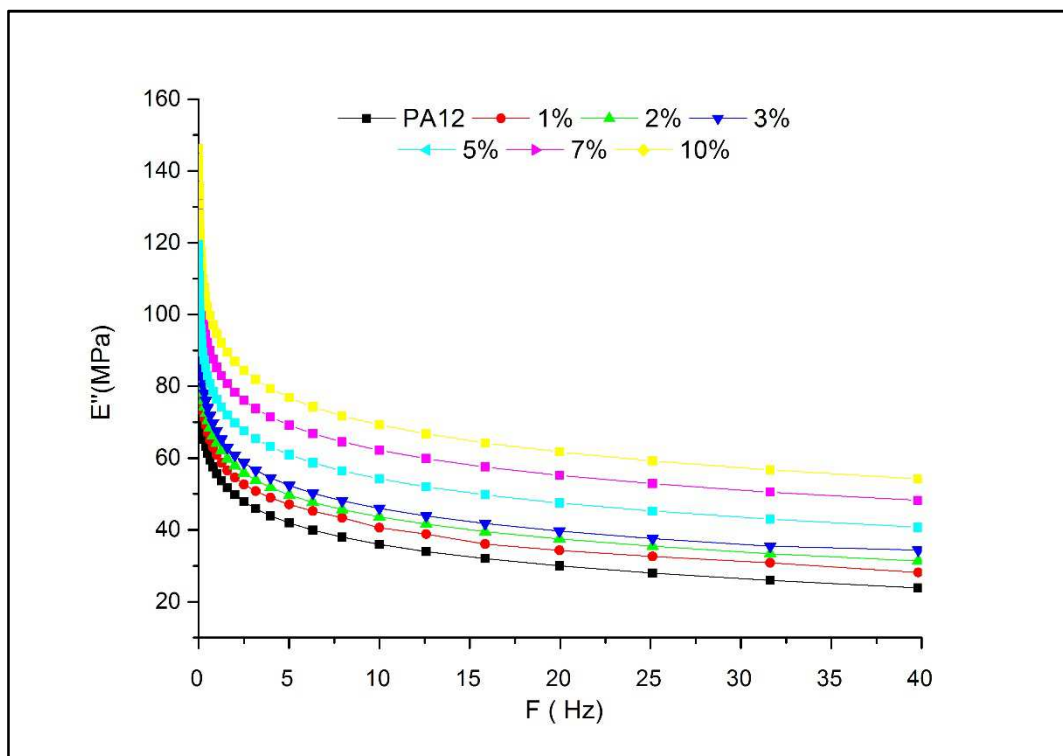
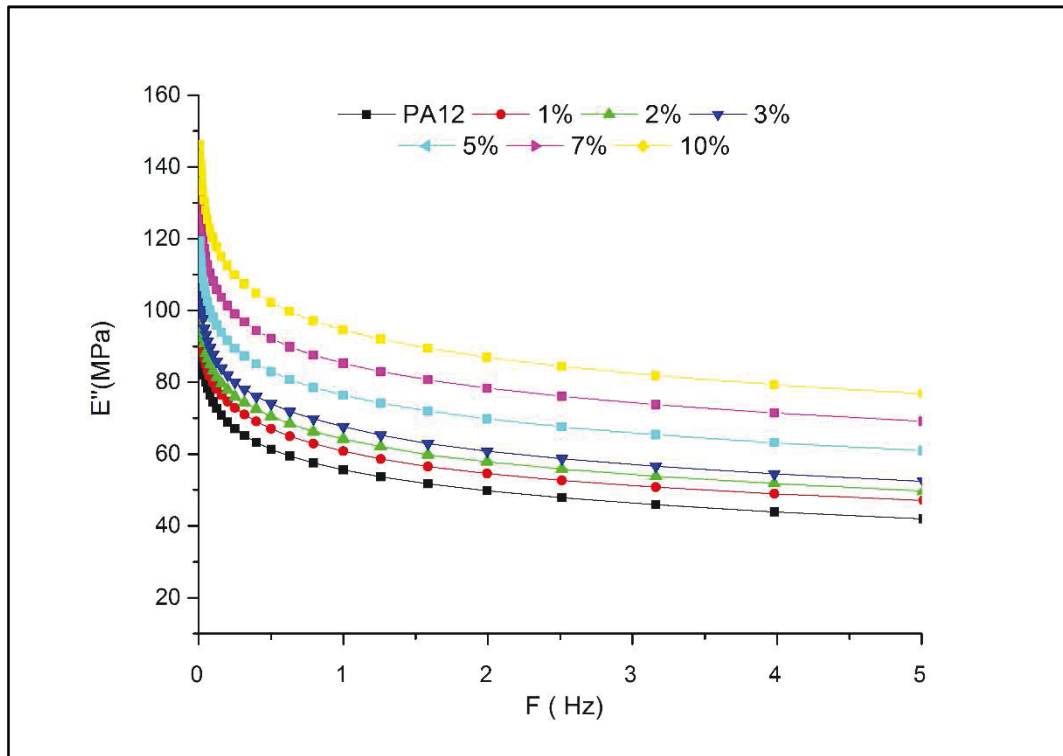


Figure 3.21 : Module de perte du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence.



**Figure 3.22 : Module de perte du PA12 et des nanocomposites en fonction de la fréquence : zoom entre 0 et 5Hz**

Par ailleurs, un changement de pente apparaît à  $\phi \sim 2\%$ , quelle que soit la fréquence (Figure 3.23). Ceci suggère que le module relatif de perte qui traduit l'évolution de la viscosité du matériau, est également sensible à l'état de structuration du nanocomposite, comme le module relatif de conservation. De même, l'augmentation de ce module est aussi légèrement plus faible au-delà de 2%, c'est-à-dire pour des nanocomposites structurés.

Notons, par ailleurs, que le module relatif de perte  $E''_{relatif}$ , mesuré à température ambiante, augmente avec la fréquence alors que le module relatif de perte,  $G''_{relatif}$ , mesuré à 200°C (état fondu du matériau), diminue avec cette fréquence (Razafinimaro, 2006). Cependant, sur une plage de fréquences identique, le taux d'augmentation de  $E''_{relatif}$  est moins sensible que le taux de diminution de  $G''_{relatif}$ . En effet, si on prend l'exemple du nanocomposite à 10% d'argile,  $E''_{relatif}$  est égal à  $\sim 1,55$  et  $\sim 2,28$  respectivement pour les fréquences de 0,01 Hz et de 40 Hz (Figure 3.23), alors que  $G''_{relatif}$  vaut  $\sim 200$  et  $\sim 5$  pour ces mêmes fréquences respectives (Razafinimaro, 2006).

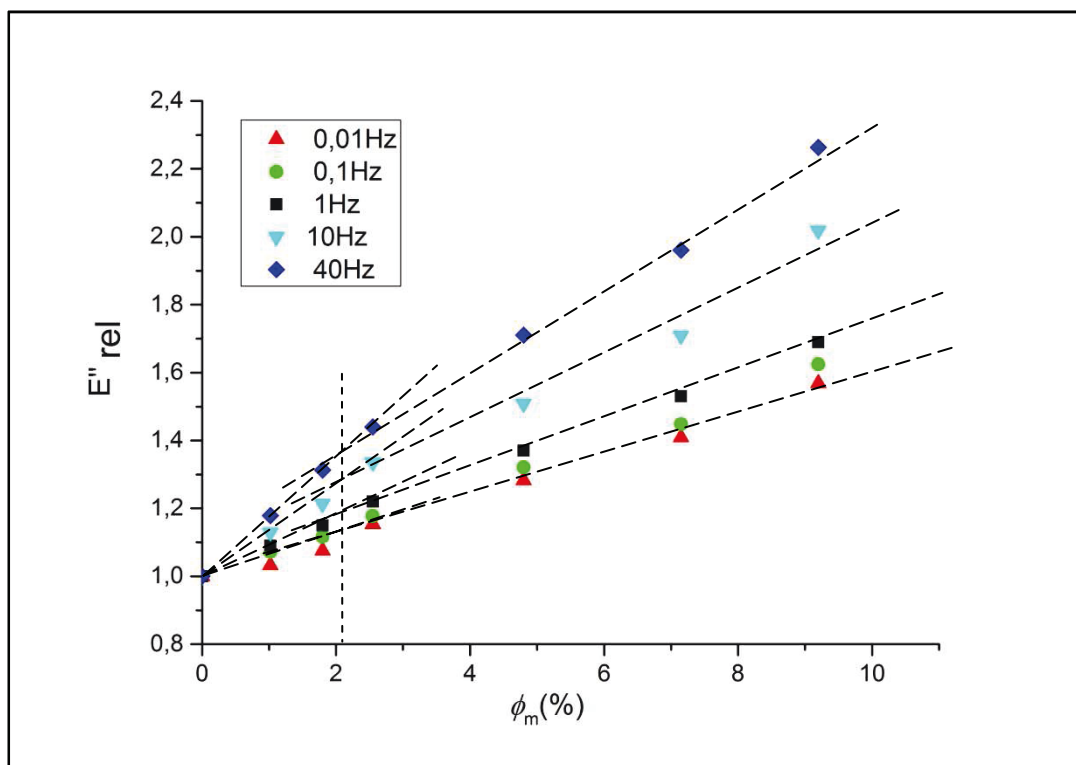


Figure 3.23 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences.

Comme le module de conservation, le module de perte des nanocomposites est moins affecté par la présence des nanoparticules d'argile à l'état solide qu'à l'état fondu. Ceci peut s'expliquer, en partie, par la différence de rigidité charge/matrice qui est plus manifeste dans le cas d'une matrice fondue. En effet, une matrice fondue est évidemment beaucoup moins rigide qu'une matrice solide et les mouvements de ses macromolécules y sont donc beaucoup plus aisés.

### 3.4.1.3 Balayage en température

La DMTA permet, entre autres, d'évaluer certaines propriétés mécaniques en fonction de la température et également d'étudier les mobilités moléculaires à travers notamment l'évolution de la température de transition vitreuse,  $T_g$ .

Des essais de balayage en température ont été menés sur le PA12 et sur les nanocomposites chargés à 1%, 5% et 10% d'argile, dans les conditions décrites dans le chapitre 2. La Figure 3.24 montre les résultats issus de ces essais en termes de module de conservation et d'amortissement  $\tan\delta$  en fonction de la température. Cette figure montre une diminution du module de conservation avec l'augmentation de la température, phénomène classique observé dans le cas des polymères et qui s'explique par une relative facilité de mouvement des chaînes

du matériau lorsque la température augmente. Le module  $E'$  chute brutalement entre 35°C et 75°C. Cette chute s'accompagne d'un pic très marqué sur la courbe de  $\tan\delta$ . Ceci représente une signature du domaine de la transition vitreuse du matériau.

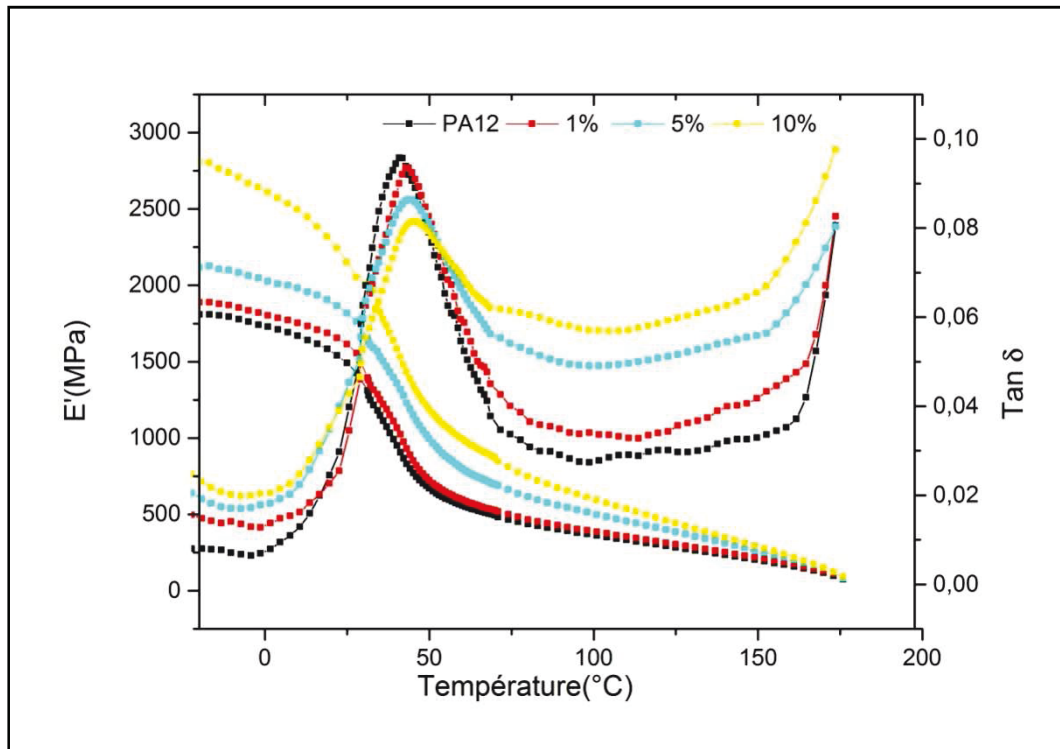


Figure 3.24 : Module élastique et  $\tan\delta$  en fonction de la température.

Le module de conservation  $E'$  augmente quand le taux de charge augmente, quelle que soit la zone étudiée, vitreuse ou caoutchoutique, traduisant clairement le rôle de renfort joué par les charges argileuses (Tableau 3.4). Ce rôle semble être plus légèrement plus important dans le domaine caoutchoutique que dans le domaine vitreux.

Notons que les courbes se rapprochent naturellement près du point de fusion,  $T_f \sim 177^\circ\text{C}$ , ce qui traduit, pour le moins, une bonne précision des mesures.

Tableau 3.4 : modules de conservation  $E'$  (à  $-20$  et  $100^\circ\text{C}$ ), et tangentes d'angles de perte  $\delta$  et la température de transition vitreuse pour les matériaux PA12/C30B.

$\phi$ (%)	$\phi_m$ (%)	$E'$ à $-20^\circ\text{C}$	$E'$ à $100^\circ\text{C}$	$\tan\delta$	$T_g$
0%	0%	1810	360	0,096	44
1	1,02	1890	385	0,094	46
5	4,80	2115	500	0,087	46
10	9,20	2810	595	0,081	48

La température de transition vitreuse, associée au maximum du pic de la  $\tan\delta$ , est de l'ordre de 44°C pour le PA12, soit nettement plus faible que celle mesurée par ATD (~60°C) mais proches de celles mesurée par DSC (~40°C) (Razafinimaro, 2006). Cette différence est en partie liée au fait que la vitesse de chauffage utilisée dans les essais en DMTA soit plus petite que celle adoptée en analyse ATD. Notons aussi que les paramètres choisis dans les deux techniques pour la détermination de la  $T_g$  sont différents comme décrit dans le chapitre II paragraphe 2.2.2.2a et 2.2.2.3b.

La Figure 3.24 et le Tableau 3.4 montrent que le pic de  $\tan\delta$  se décale légèrement vers les hautes températures lorsque le taux d'argile augmente, atteignant 48°C pour un taux de charge de 10%. Cette augmentation est plus marquée que celle révélée par la technique ATD (Tableau 3.3), ce qui prouve que la DMTA est mieux adaptée pour la détermination de la  $T_g$ .

De même, l'amplitude de ce pic diminue continuellement avec l'ajout d'argile, suggérant que les nanocomposites présentent un caractère de moins en moins amortisseur, à mesure que la proportion de charges incorporée augmente. Ces deux phénomènes, s'amplifiant avec la fraction massique de charges ajoutées, peuvent s'expliquer par le fait que les entités argileuses freinent la mobilité d'un certain nombre de chaînes de PA, en les emprisonnant dans des espaces relativement réduits, comme dans le cas des structures intercalées (Vaia, et al., 1997).

La réduction de la hauteur du pic avec l'ajout d'argile a été reportée dans la littérature (Hibon, 2006), notamment dans le cas de nanocomposites à matrice polyamide intercalée (Chiu, et al., 2005). On peut aussi noter que l'amplitude maximale du pic de  $\tan\delta$  affiché par Figure 3.24 est du même ordre de grandeur que celle observée par Gloaguen *et al.* (2001), c'est-à-dire environ 0,1, pour des nanocomposites PA6/montmorillonite modifiée. Cependant, contrairement aux résultats obtenus par ces auteurs, dans cette étude, la forme du pic s'évase quand la fraction d'argile augmente.

### **3.4.2 Essais de relaxation**

Des essais de relaxation ont été réalisés suivant le protocole décrit dans le paragraphe 2.2.2.4a du chapitre 2. Pour investiguer le domaine non linéaire du comportement des nanocomposites étudiés, la déformation imposée a été choisie égale à 6%.

La Figure 3.25 représente en fonction du temps, la contrainte relative moyenne définie comme le rapport de la contrainte du nanocomposite au cours du temps sur la contrainte initiale. Les

courbes obtenues représentent une évaluation qualitative de la viscosité du comportement des nanocomposites. Toutes ces courbes chutent brutalement au début, de 25 à 30%, puis tendent à se stabiliser à partir de 45 secondes de maintien à déformation constante.

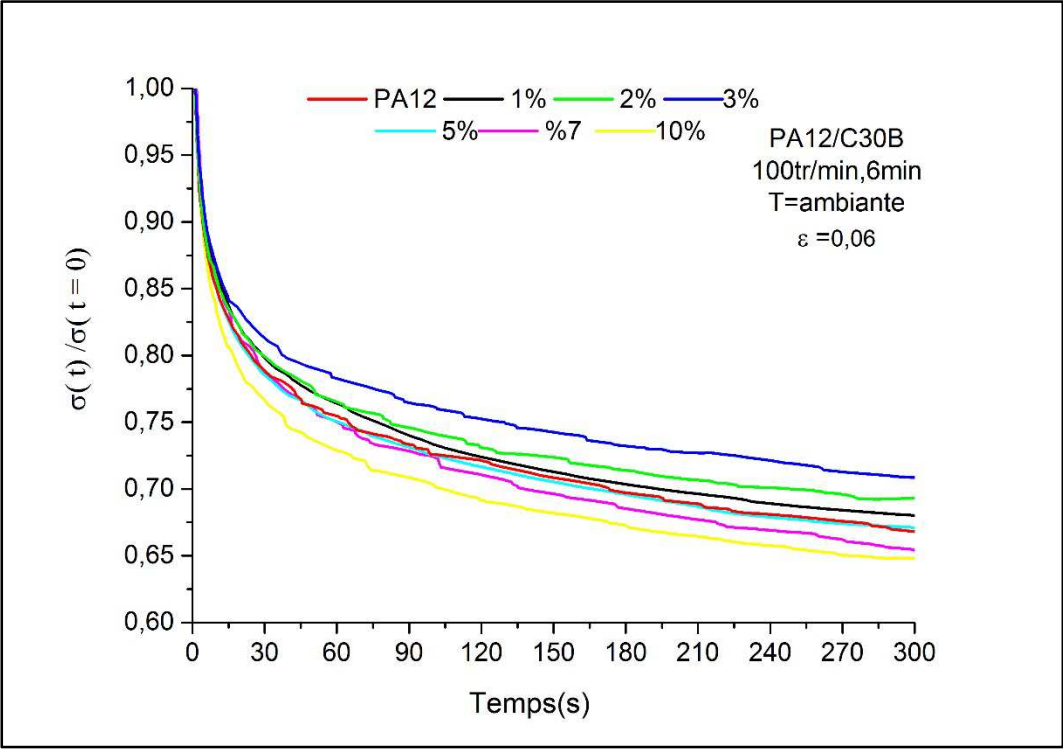


Figure 3.25 : Relaxation relative des nanocomposites PA12/C30B.

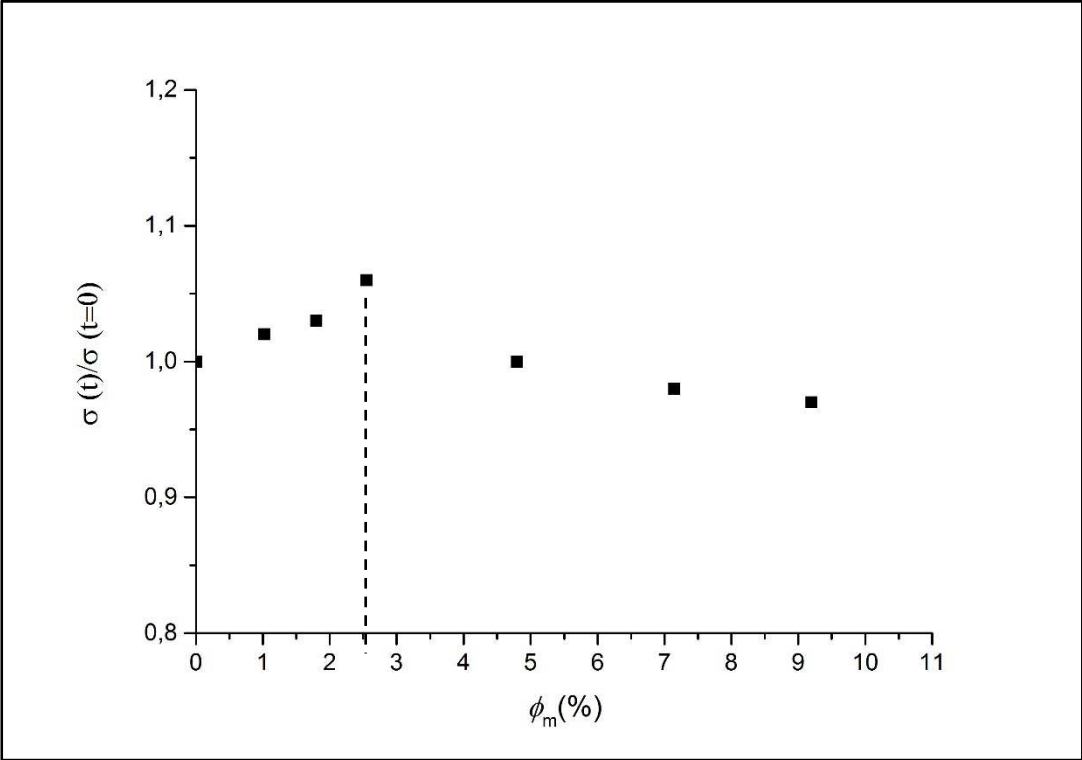


Figure 3.26 : Contrainte relative moyenne mesurée après 5min d'essai de relaxation.

La contrainte mesurée au bout de 5 minutes d'essai, est reportée sur la Figure 3.26. Cette figure met en évidence le changement de viscosité du matériau en fonction de la fraction massique d'argile, avec une transition de comportement à une fraction massique voisine de 2,5% de Cloisite<sup>®</sup> 30B, valeur proche de celle observée dans le domaine linéaire (~2%). L'identification de la fraction massique de transition qui serait commune à toutes les propriétés des nanocomposites, dans les domaines linéaires et non-linéaires, pourrait être affinée en analysant un plus grand nombre d'échantillons, c'est-à-dire en augmentant le nombre de fractions massiques d'argile.

En somme, les contraintes relaxent moins dans les nanocomposites faiblement chargés ( $\phi < 2,5\%$ ) que dans la matrice pure. Cette relaxation diminue avec l'augmentation de la fraction d'argile. Au-delà de la fraction limite ( $\phi > 2,5\%$ ), cette tendance s'inverse. L'argile ajoutée forme un réseau de percolation, donnant lieu à des nanocomposites structurés qui relaxent même de manière légèrement plus importante que la matrice, pour des fractions d'argile supérieures à 5%. Notons qu'à de telles fractions, le phénomène de relaxation semble peu dépendant du taux d'argile. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'à faibles proportions, l'argile ajoutée emprisonne un certain nombre de macromolécules de PA12 et entrave sa participation à la relaxation globale du nanocomposite. Ce phénomène augmente avec la fraction volumique d'argile avant que celle-ci n'atteigne la valeur critique  $\phi_c$ . Au-delà de ce seuil, on peut imaginer que la réponse en relaxation du matériau, à la déformation de 6% choisie dans le domaine non linéaire, est celle d'un réseau de percolation, homogène et organisé. Une déformation imposée dans le domaine linéaire du comportement des nanocomposites, aurait davantage reflété les effets de l'interaction charges/matrice. Cette relaxation augmente, en affichant une nette tendance vers une stabilisation, à raison que l'on renforce le réseau.

### **3.5 Effet de la fraction d'argile sur le vieillissement des nanocomposites**

Dans ce paragraphe, nous analyserons les propriétés thermiques et mécaniques de la matrice PA12 et des nanocomposites vieillis sur une période de 6 ans, sous air dans une pièce obscure. Seuls quatre nanocomposites vieillis ont été étudiés: 0%, 3%, 5% et 10%.

### 3.5.1 Propriétés thermiques

Une analyse calorimétrique différentielle à balayage (en anglais « Differential Scanning Calorimetry » ou « DSC ») a été menée sur la matrice PA12 vieillie et les nanocomposites vieillis chargés à 3%, 5% et 10% d'argile. Les montées en température sont réalisées avec une rampe de 10°C/min, sous atmosphère d'azote.

Les résultats montrés sur la Figure 3.27 indiquent clairement la présence d'eau dans la matrice PA12 et, à quelques degrés moindres, dans les nanocomposites faiblement chargés. Dans le cas des nanocomposites fortement chargés de montmorillonite modifiée (C30B), cette reprise en eau semble être limitée, au cours du temps, par le réseau argileux. Ce résultat confirme le fait, discuté au paragraphe 2.2.2.3, que les particules d'argile, notamment aux fractions élevées, ont un rôle d'effet barrière qui limite la reprise en eau.

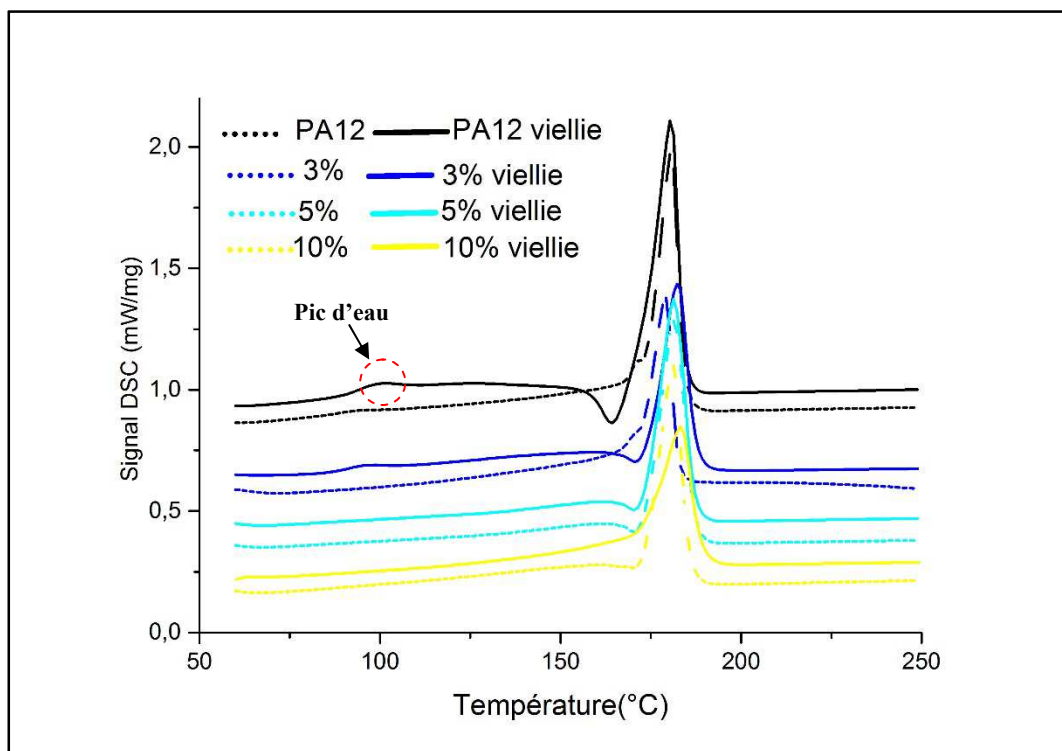


Figure 3.27 : Courbe DSC pour la matrice PA12 et les nanocomposites.

Les résultats des mesures ATD réalisées sur la matrice PA12 et les nanocomposites vieillis et étuvés sont reportés dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** Ceux des mêmes matériaux, mais non étuvés, sont consignés dans le Tableau 3.6. Les grandeurs reportées dans ces deux tableaux sont les températures des différentes transitions thermiques,

définies au début des pics respectifs de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, l'enthalpie spécifique de fusion et le degré de cristallinité.

**Tableau 3.5 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites, vieillis et étuvés.**

Matériaux	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PA12	59,6	177	42	157	20,1
PA+3%	60	177	36,3	157	18,7
PA+5%	60,1	177	34,8	157	17,5
PA+10%	60,9	177	33,9	156	18,0

**Tableau 3.6 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites, vieillis et non étuvés.**

Matériaux	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PA12	59,7	176	39,9	150	19,1
PA+3%	59,2	177	34,3	157	16,9
PA+5%	60	177	33,8	157	17
PA+10%	59,6	177	31,4	156	17,1

Pour tous les systèmes, vieillis, étuvés ou non, la température de transition vitreuse est voisine de 60°C. D'ailleurs, la matrice PA12, qu'elle soit non vieillie (Tableau 3.3), vieillie et étuvée (Les résultats des mesures ATD réalisées sur la matrice PA12 et les nanocomposites vieillis et étuvés sont reportés dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** Ceux des mêmes matériaux, mais non étuvés, sont consignés dans le Tableau 3.6. Les grandeurs reportées dans ces deux tableaux sont les températures des différentes transitions thermiques, définies au début des pics respectifs de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, l'enthalpie spécifique de fusion et le degré de cristallinité.

Tableau 3.5), ou vieillie et non étuvée (Tableau 3.6), présente une température de transition vitreuse ~59,7°C : l'eau, en faible quantité, n'a donc que peu d'effet sur la mobilité des chaînes de la matrice. Toutefois, une légère augmentation continue de T<sub>g</sub> est observée dans le cas des matériaux vieillis et étuvés (Les résultats des mesures ATD réalisées sur la matrice PA12 et les nanocomposites vieillis et étuvés sont reportés dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** Ceux des mêmes matériaux, mais non étuvés, sont consignés dans le Tableau 3.6. Les grandeurs reportées dans ces deux tableaux sont les températures des différentes transitions thermiques, définies au début des pics respectifs de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, l'enthalpie spécifique de fusion et le degré de cristallinité.

Tableau 3.5), rappelant ainsi le cas des matériaux non vieillis pour lesquels la réduction de mobilité des chaînes du polymère en présence d'un taux suffisant d'argile se traduit aussi par une légère augmentation de la température de transition vitreuse (Tableau 3.3). Par contre, l'évolution de la température de transition vitreuse est plus chaotique dans le cas des nanocomposites vieillis et non étuvés. Ceci peut s'expliquer par les effets couplés de la reprise en eau et de la présence d'argile.

### **3.5.2 Propriétés mécaniques**

La Figure 3.28 et Figure 3.29 représentent respectivement les modules de conservation et de perte en fonction de la déformation, à 1 Hz et à l'ambiante, pour la matrice PA12 et les nanocomposites chargés à 3%, 5% et 10% d'argile, non vieillis, vieillis, vieillis et étuvés.

Le module de conservation de la matrice PA12 vieillie est inférieur à celui de la matrice non vieillie sur toute la plage de déformations étudiées. Cet effet est également observé dans le cas du nanocomposite PA/3%C30B mais de manière moins significative. Pour les nanocomposites fortement chargés (5% et 10%), l'effet du vieillissement n'est visible que dans le domaine non linéaire et se traduit par une chute plus brutale du module de conservation aux déformations élevées, attribuée précédemment à la destructuration du réseau de percolation. Cette chute est d'autant plus marquée que le nanocomposite est plus chargé. L'étuvage de la matrice PA12 vieillie, ne permet de compenser qu'une partie de la perte du module de conservation de cette matrice, ce qui suggère que le vieillissement agit sur l'élasticité du matériau par un (des) phénomène(s) autre(s) que par la reprise en eau. Par contre, l'étuvage des nanocomposites permet de recouvrer les niveaux de rigidité des nanocomposites non vieillis sur toute la gamme de déformations. Ceci indique que l'affaiblissement de cette rigidité suite au vieillissement est exclusivement due à l'humidité absorbée par le matériau. Tous ces résultats suggèrent que les charges d'argile, si elles n'empêchent pas totalement la reprise en eau, ralentissent les effets de vieillissement de la matrice PA12 à l'air libre.

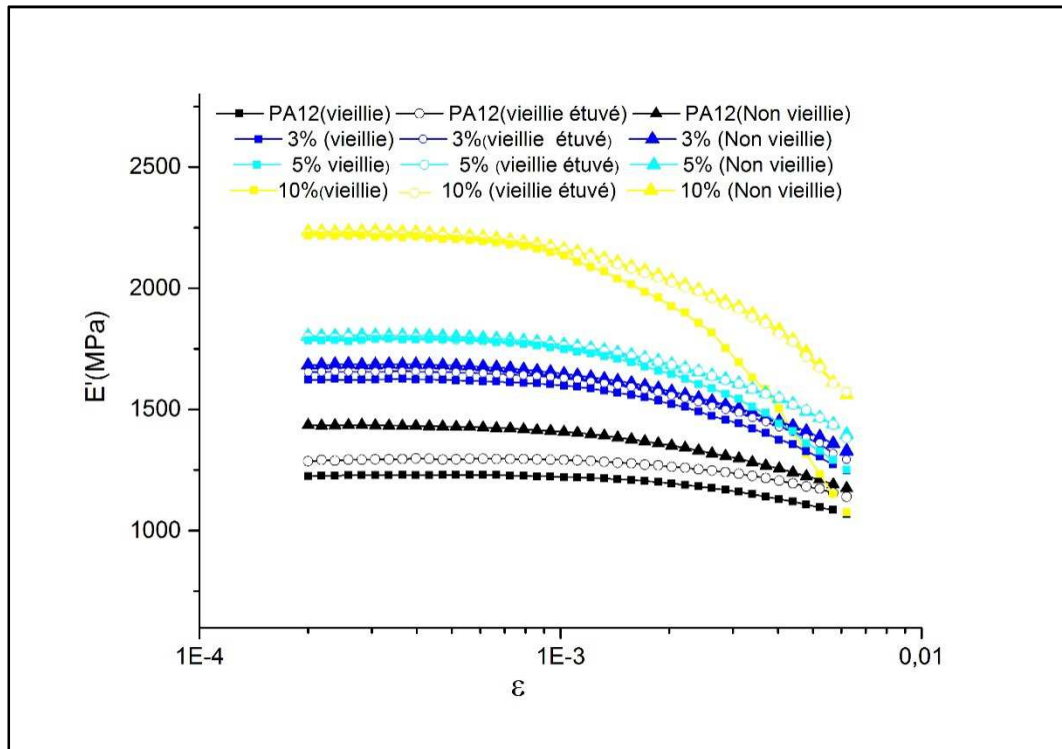


Figure 3.28 : Module de conservaion en fonction de la deformation.

On pourrait donc retenir de cette analyse que, d'une part, l'argile préserve les niveaux du module de conservation du matériau des effets du vieillissement à l'air libre et que, d'autre part, ces niveaux ne sont affectés que par la reprise en eau du matériau. En effet, pour les nanocomposites vieillis faiblement chargés, la présence d'eau, observée en DSC (Figure 3.27), affecte le module de conservation sur toute la plage de déformation. Dans le cas des nanocomposites fortement chargés, la reprise en eau, mise en évidence par la procédure d'étuvage (Figure 3.28), bien qu'infime puisqu'elle n'est pas observée en DSC (Figure 3.27), diminue de façon dramatique le module élastique  $E'$  aux déformations élevées, amplifiant les non-linéarités.

L'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques n'est discutée précédemment qu'en terme d'évolution du module de conservation. Il faut, cependant, noter qu'une tendance similaire est observée sur l'évolution du module de perte (Figure 3.29).

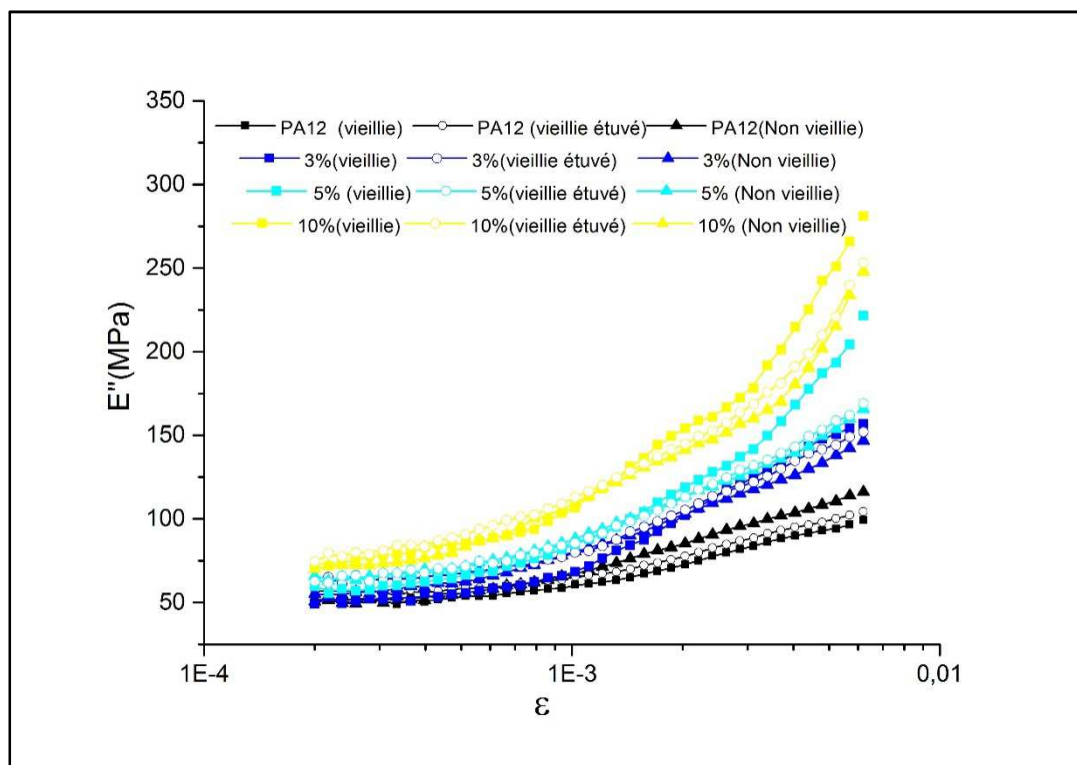


Figure 3.29 : Module de perte en fonction de la deformation.

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la fraction massique des nanocharges d'argile sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des nanocomposites PA12/Cloisite® 30B préparés à 200°C, à 100trs/min pendant 6min.

Les clichés MET ont montré que l'argile est globalement bien dispersée dans la matrice, pour toutes les quantités étudiées. Cependant, à faible quantité, cette argile apparaît dans la matrice sous forme de feuillets isolés d'argile et d'empilements de quelques feuillets bien dispersés. A des quantités élevées, les observations montrent la présence de quelques agrégats dont la taille et le nombre croissent avec l'augmentation de la fraction massique. La microscopie électronique à balayage a d'ailleurs montré la présence d'agrégats d'argile de taille micrométrique.

Les caractérisations par DRX sont venues appuyer le constat fait à partir des clichés MET tout en suggérant l'existence d'une structure à la fois exfoliée et intercalée dans le cas des nanocomposites étudiés.

L'obtention des nanostructures partiellement exfoliées/intercalées est rendue possible par le traitement chimique de l'argile par l'alkyl ammonium quaternaire. Nous avons prouvé par des analyses IRTF que ce composant chimique est toujours présent dans les composites même après l'opération d'élaboration de ces mélanges à 200°C, ce qui suggère que les interactions entre la matrice et les charges traitées ne seraient pas altérées.

Les analyses ATG et ATD ont montré que les nanoparticules d'argile ne modifient que légèrement la stabilité thermique de la matrice PA12, en particulier dans le domaine situé en dessous de la température de fusion des nanocomposites. Notons que l'analyse de la dégradation des nanocomposites par ATG a mis en évidence une fraction massique critique d'argile de ~2%. Cette valeur, déjà trouvée dans le cadre d'autres caractérisations comme la rhéologie à l'état fondu, a été attribuée à l'existence d'un réseau de percolation.

L'étude des propriétés viscoélastiques des nanocomposites à l'aide de la DMTA, a mis en évidence plusieurs phénomènes. Ces phénomènes peuvent être synthétisés en comparant les résultats obtenus à ceux issus d'une étude similaire menée sur les mêmes matériaux à l'état fondu, à 200°C (Razafinimaro, 2006) :

- L'ajout d'argile au sein de la matrice diminue l'étendue de la zone linéaire, à l'état solide comme à l'état fondu. Toutefois, cette diminution est nettement plus marquée à l'état fondu où les non-linéarités liées aux interactions charge/charge et matrice/charge ainsi qu'à l'entrave de la mobilité des chaînes de polymère par les entités argileuses, sont plus manifestes qu'à l'état solide. Notons que les tests de balayage en température, à l'état solide, ont permis de mettre en évidence, via la détermination de la  $T_g$ , la diminution de la mobilité des chaînes avec l'augmentation du taux d'argile.
- L'augmentation des modules dynamiques relatifs avec la fraction d'argile est nettement plus marquée à l'état fondu, en particulier aux faibles fréquences. Toutefois, une même fraction critique de percolation,  $\phi_c \sim 2\%$  en masse, est mise en évidence à partir des propriétés mesurées à l'état solide et de celles mesurées à l'état fondu.
- L'augmentation du module de conservation relatif avec la fraction d'argile montre l'effet renforçant de l'argile dans ces matériaux, tant à l'état fondu qu'à l'état solide. Cependant, contrairement à l'état fondu, à l'état solide, cette augmentation semble indépendante de la fréquence, du moins dans la plage de fréquences étudiées. La différence entre les résultats

à l'état solide et à l'état fondu peut être reliée aux effets des charges qui sont beaucoup plus manifestes au sein des matrices fondues que des matrices solides.

- À l'état solide, contrairement à l'état fondu, le module de perte relatif augmente aussi avec la fraction volumique d'argile. Cette augmentation, fortement dépendante de la fréquence, est moins marquée au-delà de 2% d'argile, c'est-à-dire pour des nanocomposites structurés.
- Les essais de relaxation, effectués dans le domaine non linéaires, ont aussi mis en évidence une fraction critique d'argile voisine de 2%, ceci signifie que la réponse non linéaire du matériau est également gouvernée par la structuration de ce dernier.

Enfin, le vieillissement naturel et la reprise en eau qui l'accompagne ne modifient pas significativement les propriétés thermiques de la matrice ni celles des nanocomposites. Par contre, ce vieillissement et l'humidité absorbée modifient fortement les propriétés viscoélastiques de la matrice PA12, dans les domaines linéaire et non linéaire. Les propriétés viscoélastiques des nanocomposites, ne sont affectées que par la reprise en eau lors du stockage. En effet, un étuvage des nanocomposites vieillis permet de recouvrer les propriétés viscoélastiques des nanocomposites non vieillis, montrant que l'argile préserve la matrice PA12 du vieillissement naturel, hors reprise d'eau.

---

## **CHAPITRE IV :**

### **Effet des conditions de mélangeage sur les propriétés des nanocomposites PA12/C30B**

---

## 4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'influence des conditions de mélangeage sur la microstructure et les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites PA12/Cloisite<sup>®</sup> 30B. D'après plusieurs auteurs, les conditions d'élaboration influent considérablement sur les caractéristiques du produit fini. Parmi ces conditions, on peut citer la température (Di, et al., 2003), le temps de séjour ou de mélangeage (Dennis, et al., 2001; Médéric, et al., 2006; Lepoittevin, et al., 2002; Cho, et al., 2001) et le taux de cisaillement (Lertwimolnun, et al., 2005; Médéric, et al., 2005). Il faut noter que ces deux dernières grandeurs se retrouvent dans l'expression de l'énergie mécanique spécifique de mélangeage (Médéric, et al., 2009) qui est probablement, à température fixe, un des paramètres pertinents concernant l'influence de l'élaboration sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites.

Dans ce travail, nous rappelons que la température d'élaboration des mélanges a été choisie à 200°C pour limiter la dégradation thermique de la matrice et des tensioactifs présents dans l'argile.

Dans cette étude, les variables sont le temps de séjour et le taux de cisaillement. Ainsi, ont été choisis, deux temps, 6 min et 15 min, et deux vitesses de rotation, 32 trs/min et 100 trs/min, correspondant respectivement à deux taux de cisaillement de 32 s<sup>-1</sup> et 100 s<sup>-1</sup> (Bousmina, et al., 1999). Ce choix est motivé, entre autres, par l'idée de comparer les résultats de ce travail à ceux obtenus par T. Razafinimaro (2006) sur les mêmes systèmes, dans ces mêmes conditions mais à l'état fondu. L'énergie mécanique spécifique de mélangeage,  $E_s$ , correspondant aux trois conditions d'élaboration sont données dans le Tableau 4.1 (Médéric, et al., 2009). Les fractions massiques d'argile,  $\phi$ , utilisées dans les nanocomposites sont aussi indiquées dans ce tableau.

**Tableau 4.1: correspondance conditions d'élaboration/énergie mécanique spécifique de mélangeage.**

$\phi$	Conditions d'élaboration	$E_s$ (kJ/kg)
0%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10%	32 s <sup>-1</sup> pendant 6 min	130
0%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10%	100 s <sup>-1</sup> pendant 6 min	1260
1%, 5%, 10%	100 s <sup>-1</sup> pendant 15 min	3150

Dans ce chapitre, les résultats concernant les nanocomposites obtenus avec les énergies de mélangeage  $E_s= 130$  kJ/kg et  $E_s= 3150$  kJ/kg seront comparés à ceux obtenus avec  $E_s= 1260$  kJ/kg. Ces derniers ont été présentés et largement discutés dans le chapitre 3.

## 4.2 Effet des conditions de mélangeage sur la structure des nanocomposites

### 4.2.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La Figure 4.1 représente les clichés obtenus en MEB pour les nanocomposites PA12/C30B préparés selon les trois conditions de mélangeage, pour les fractions massiques d'argile de 1% (à gauche) et de 5% (à droite).

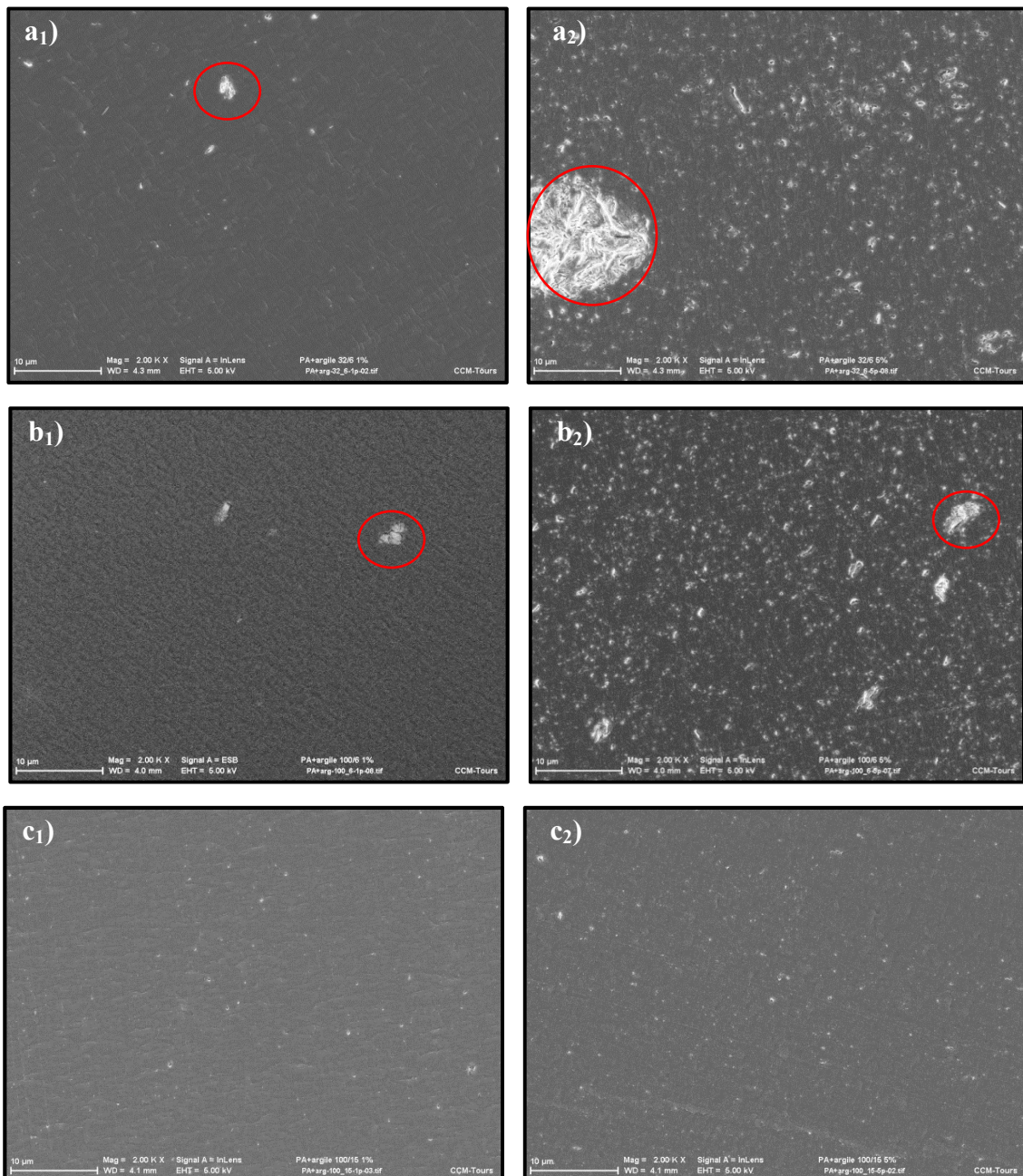


Figure 4.1 : Clichés MEB des nanocomposites, pour  $\Phi = 1\%$  (à gauche, indice 1) et  $\Phi = 5\%$  (à droite, indice 2) : a)  $E_s = 130$  kJ/kg ; b)  $E_s = 1260$  kJ/kg ; c)  $E_s = 3150$  kJ/kg.

La Figure 4.1 montre clairement la présence de quelques agrégats micrométriques dans les nanocomposites mélangés à  $E_s = 130$  kJ/kg et à  $E_s = 1260$  kJ/kg (clichés  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$ ). La présence « accidentelle » d'agrégats dont la taille peut atteindre la dizaine de micromètres est également mis en évidence dans le cas du nanocomposite, fortement chargé ( $\phi = 5\%$ ) et mélangé avec la plus faible énergie mécanique (cliché  $a_2$ ). Par contre, le cliché du nanocomposite élaboré avec la plus grande énergie mécanique spécifique de mélangeage,  $E_s = 3150$  kJ/kg, ne révèle pas la présence d'agrégats micrométriques (clichés  $c_1$  et  $c_2$ ), ce qui suggère qu'une énergie mécanique de mélangeage suffisamment grande semble éliminer ces gros agrégats. Il faut, cependant, souligner qu'au-delà d'une certaine valeur de cette énergie, on pourrait probablement dégrader les nanocomposites notamment aux interfaces matrice/charges.

En somme, le nombre d'agrégats micrométriques semble augmenter avec la fraction massique d'argile, comme cela a été souligné dans le chapitre 3, et diminuer avec l'augmentation de l'énergie mécanique de mélangeage.

#### **4.2.2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission**

Une analyse des microstructures des nanocomposites PA12/C30B, à une échelle plus locale, a été menée à l'aide d'observations par MET. Les clichés de ces observations, similaires à ceux obtenus par Razafinimaro (2006) dans son travail de thèse qui a porté sur les mêmes mélanges, sont présentés sur la Figure 4.2. L'analyse de ces clichés a déjà été faite, en lien avec les propriétés rhéologiques des mélanges à l'état fondu (Médéric, et al., 2006; Aubry, et al., 2005). Cependant, nous présentons ici les points essentiels avec comme but de les relier à l'évolution des propriétés des nanocomposites à l'état solide.

On constate sur la Figure 4.2 que les particules de Cloisite sont bien réparties dans la matrice polyamide, quelles que soient la fraction massique et les conditions de mélangeage.

Le cliché  $a_1$  montre que la structure du nanocomposite élaboré à  $E_s = 130$  kJ/kg, est composée de feuillets d'argile isolés et d'empilements de feuillets ou de petits agrégats submicroniques. La taille de ces empilements ( $\sim 200$  nm) augmente lorsque le taux de charge augmente (cliché  $a_2$ ). Les clichés suivants ( $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$  et  $c_2$ ) montrent clairement que l'augmentation de l'énergie mécanique réduit la taille des agrégats formés par les particules argileuses, conduisant à des nanocomposites à structure majoritairement exfoliée (clichés  $c_1$  et  $c_2$ ). Toutefois, dans tous les

cas, l'augmentation de la fraction massique des charges d'argile favorise la présence d'empilements/agrégats plus épais (clichés a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub> et c<sub>2</sub>).

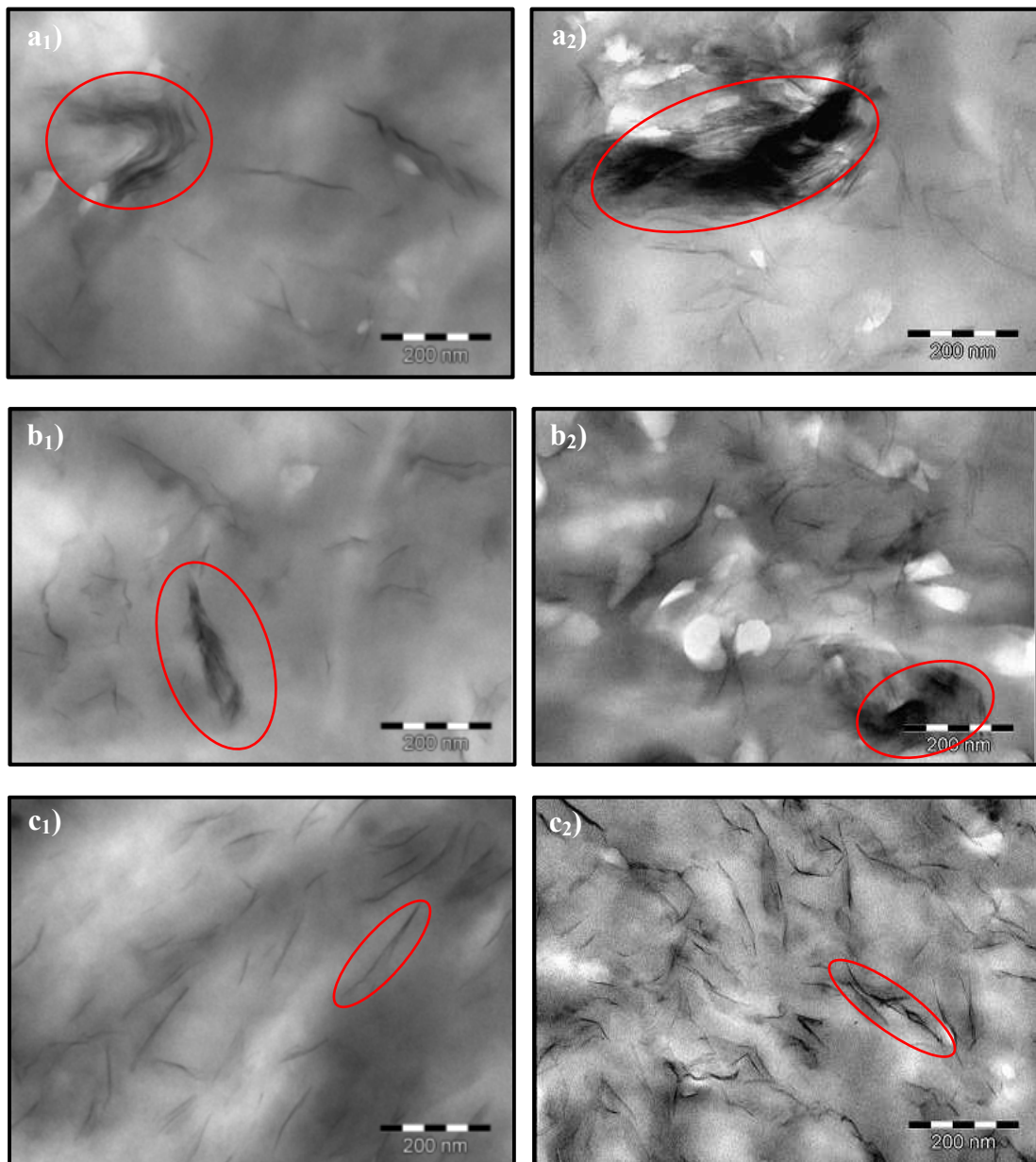


Figure 4.2 : Clichés MET des nanocomposites, pour  $\Phi = 1\%$  à gauche (indice 1) et  $\Phi = 5\%$  à droite (indice 2) : a)  $E_s = 130$  kJ/kg ; b)  $E_s = 1260$  kJ/kg ; c)  $E_s = 3150$  kJ/kg.

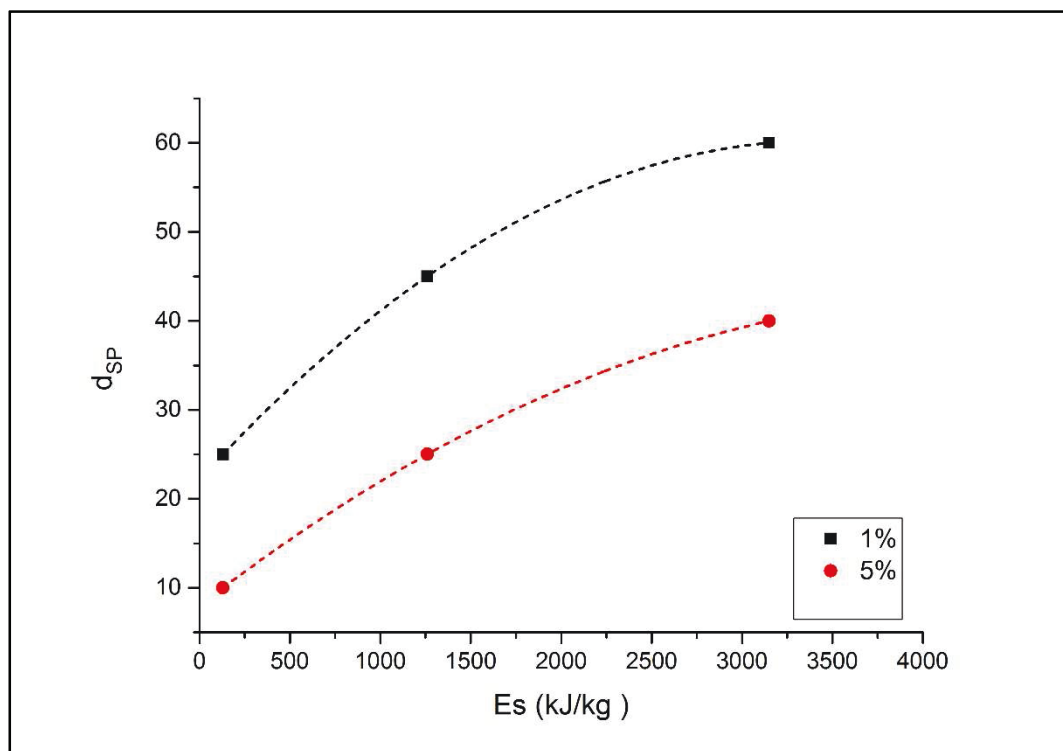
Pour conforter ces constatations, la densité spécifique de particules (Razafinimaro, 2006) des nanocomposites avec 1% et 5% d'argile est donnée dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** et représentée sur la Figure 4.3. Cette figure montre que la densité spécifique de particule qui va de pair avec le degré d'exfoliation, diminue quand la fraction massique augmente, quelles que soient les conditions de mélangeage utilisées. Ce constat a aussi été fait sur des nanocomposites avec d'autres types de matrices en thermoplastique (Fornes, et al.,

2001; Wang, et al., 1998; Liu, et al., 2001). Par ailleurs, on peut clairement observer sur la Figure 4.3 que l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique de mélangeage entraîne une augmentation notable de la densité spécifique de particules. On obtient alors une meilleure exfoliation, quelle que soit la fraction massique de charge.

**Tableau 4.2 : Densité spécifique correspondant aux nanocomposites chargés à 1% ou 5% de C30B, préparés sous différentes conditions de mélangeage.**

$\phi$ (%)	$E_s = 130$ kJ/kg	$E_s = 1260$ kJ/kg	$E_s = 3150$ kJ/kg
1	$d_{sp} = 25$	$d_{sp} = 45$	$d_{sp} = 60$
5	$d_{sp} = 10$	$d_{sp} = 25$	$d_{sp} = 40$

La Figure 4.3 montre aussi que la densité spécifique de particules, et donc le processus d'exfoliation des particules, tendent à se stabiliser au-delà d'une certaine énergie mécanique spécifique pour les nanocomposites à matrice PA12 (Médéric, et al., 2009).



**Figure 4.3 : Densité spécifique des nanocomposites chargés de 1% et 5% de fractions massiques de Cloisite préparés à différentes conditions de mélangeage.**

En somme, les deux observations microscopiques, l'une à une échelle micrométrique (MEB) et l'autre à une échelle nanométrique (MET), révèlent les mêmes tendances :

- L'augmentation du taux de charge favorise l'existence d'empilements et d'agrégats de plus en plus gros.

- L'augmentation de l'énergie mécanique diminue la taille des entités argileuses, conduisant à des structures intercalées et/ou exfoliées.

### 4.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

La Figure 4.4 présente les diffractogrammes des nanocomposites avec 5% d'argile, élaborés à 130 kJ/kg, 1260 kJ/kg et 3150 kJ/kg. Ces diffractogrammes sont extraits de la thèse de T. Razafinimaro (2006) qui a analysé les propriétés rhéologiques à l'état fondu des mêmes matériaux que ceux traités dans cette étude.

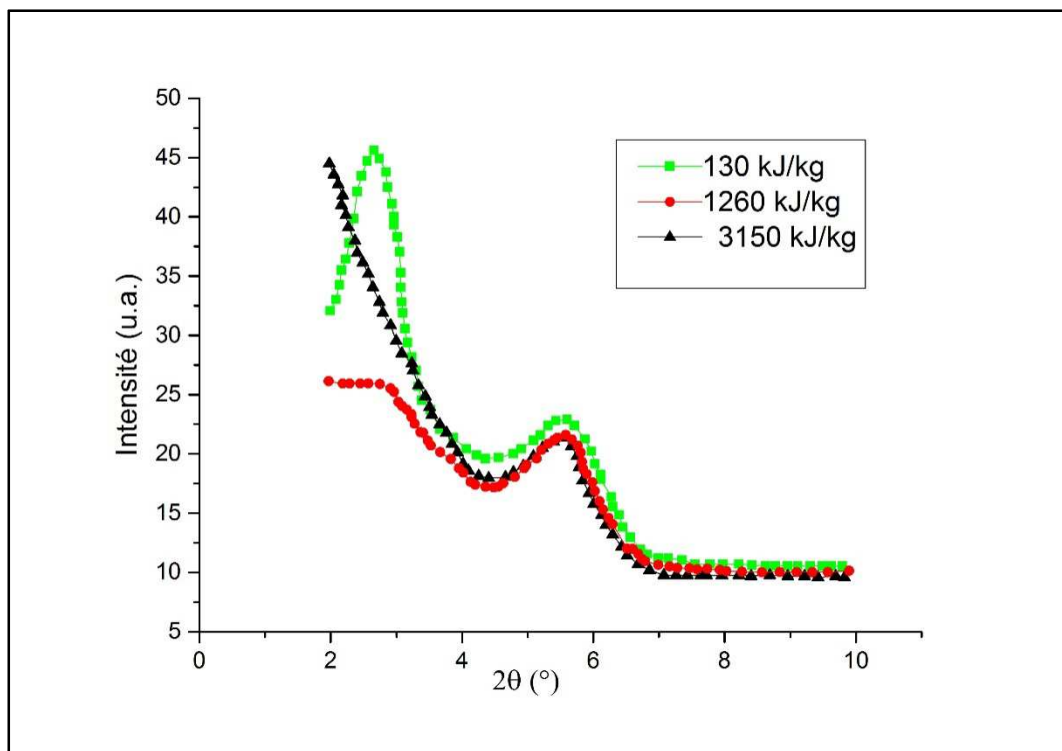


Figure 4.4 : Diffractogrammes des nanocomposites PA12/5% C30B préparés respectivement à 130 kJ/kg, 1260 kJ/kg et 3150 kJ/kg.

Nous avons défini précédemment (cf. chapitre 3) les pics caractéristiques de la phase cristalline de la matrice et celui de la charge argileuse : la phase cristalline  $\gamma$  de la matrice PA12 correspondant au pic de diffraction  $2\theta = 5,5^\circ$  et le pic de diffraction  $2\theta = 2,7^\circ$ , est caractéristique de la Cloisite<sup>®</sup> 30B.

Les diffractogrammes obtenus pour les trois conditions d'élaboration semblent montrer une très légère diminution du pic attribué à la phase cristalline du PA12 avec l'augmentation de l'énergie mécanique de mélangeage, c'est-à-dire à mesure que les feuillets d'argile sont de

mieux en mieux exfoliés dans la matrice (Cf. paragraphes 4.1.1 et 4.1.2). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature notamment ceux de Yang et al. (1998) qui rapportent que le taux de cristallinité de la matrice polyamide est plus faible pour des nanocomposites à structure exfoliée.

Pour le nanocomposite élaboré à  $E_s = 130$  kJ/kg, le pic de diffraction situé à  $2\theta = 2,7^\circ$ , correspondant à une distance interfoliaire d'environ 2,6 nm, est très marqué. L'emplacement et la forme de ce pic suggère que ce nanocomposite, constitué majoritairement d'empilements de feuillets, présente une structure intercalée ordonnée. Le pic de diffraction plus émoissé et plus évasé du nanocomposite mélangé à  $E_s = 1260$  kJ/kg a été attribué, dans le chapitre précédent, à des structures intercalées désordonnées (Vaia, et al., 1997). Cette structure pourrait correspondre à l'organisation relativement désordonnée des agrégats et au phénomène de pelage (Eckel, et al., 2004) qui serait plus important pour une énergie mécanique de mélangeage plus importante. L'absence de pic de diffraction aux faibles angles dans le diffractogramme du nanocomposite préparé à  $E_s = 3150$  kJ/kg signifie que ce nanocomposite possède une structure majoritairement exfoliée (Okamoto, et al., 2003), comme l'ont montré les clichés MET (paragraphe 4.2.1).

#### **4.2.4 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

Des analyses IRTF par transmission ont été réalisées sur des échantillons de tailles équivalentes, pour tous les nanocomposites obtenus sous les trois conditions d'élaboration (Tableau 4.1).

Les Figure 4.5 et Figure 4.8 montrent les spectres IRTF des nanocomposites PA12/C30B élaborés à  $E_s = 130$  kJ/kg et à  $E_s = 3150$  kJ/kg, respectivement. Les spectres de la Cloisite<sup>®</sup> C30B et de la matrice PA12 sont aussi reportés sur ces figures.

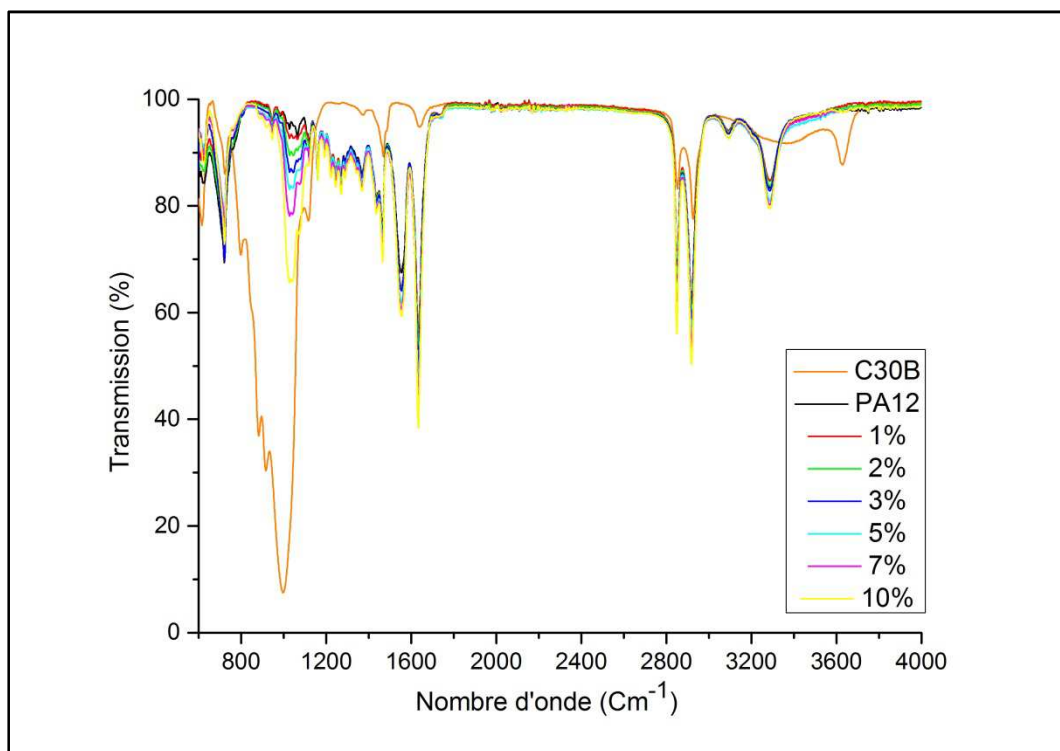


Figure 4.5 : Spectre IRTF de la Cloisite<sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à  $E_s = 130$  kJ/kg.

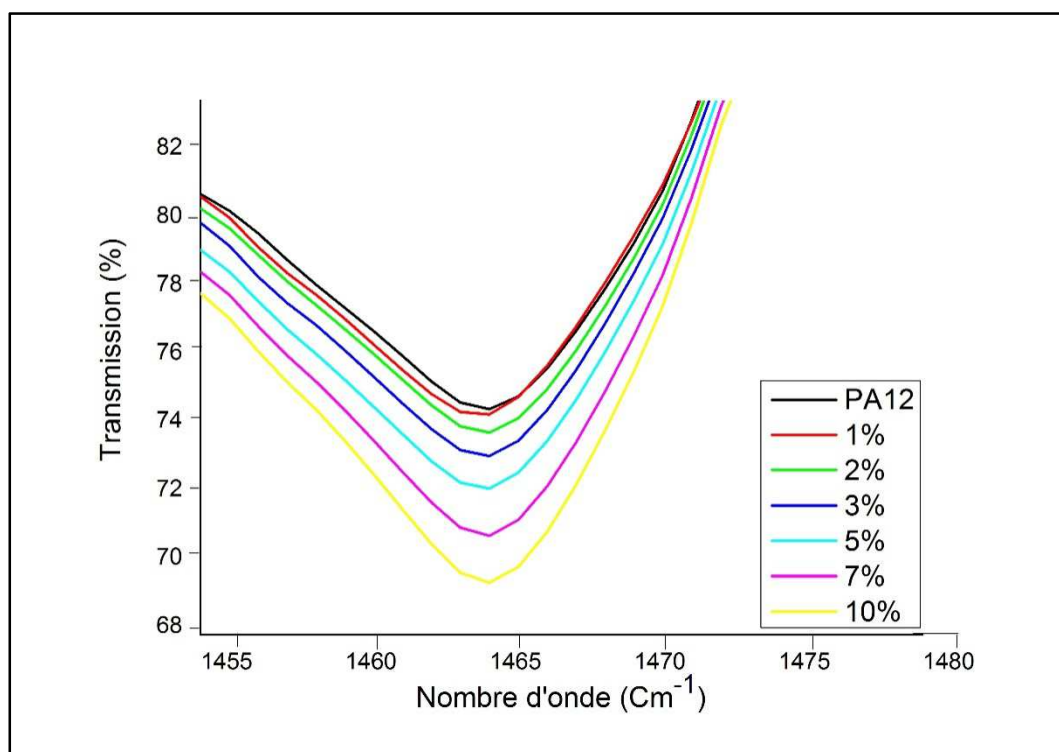


Figure 4.6 : Spectre IRTF de la Cloisite<sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à  $E_s = 130$  kJ/kg : zoom de la bande proche de  $1470$  cm<sup>-1</sup>.

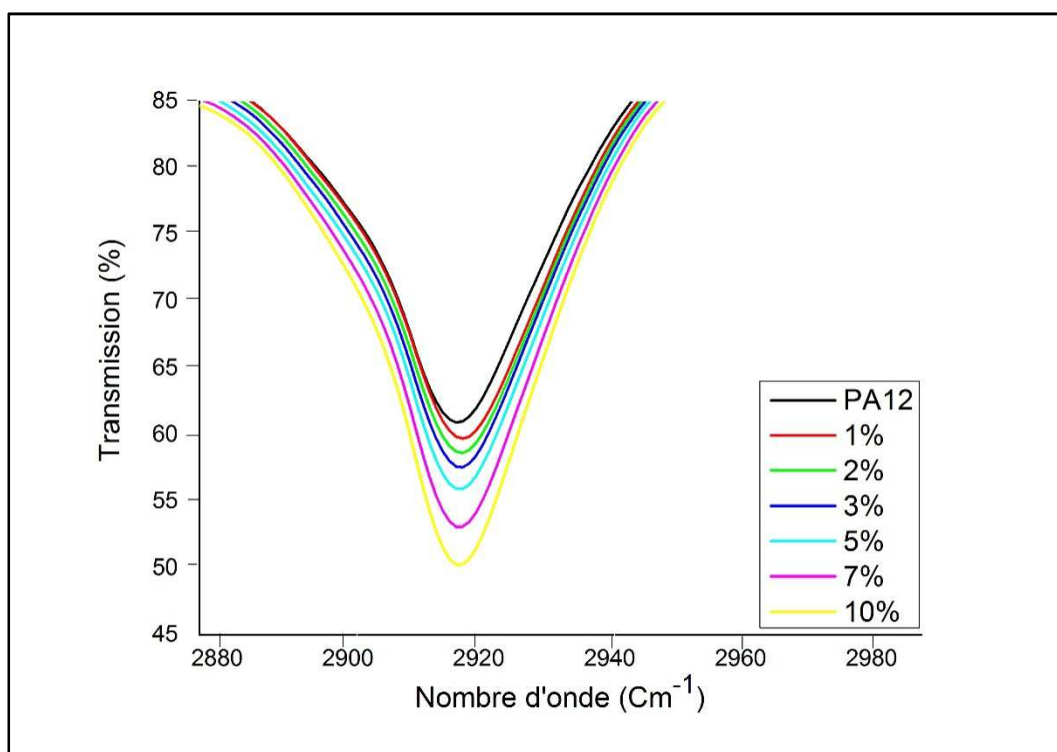


Figure 4.7 : Spectre IRTF de la Cloisite® 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à  $E_s = 130$  kJ/kg : zoom de la bande proche de  $2920$   $\text{cm}^{-1}$ .

Sur la Figure 4.5 et la Figure 4.8, les bandes d'absorption à  $1470$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2850$   $\text{cm}^{-1}$  et  $2920$   $\text{cm}^{-1}$ , signature de l'alkyl ammonium quaternaire (Cf. chapitre 3), sont encore présentes et leur intensité augmente avec la fraction d'argile, quelles que soient les conditions d'élaboration des matériaux, comme l'indiquent clairement les Figure 4.6, Figure 4.7, Figure 4.9 et Figure 4.10. De plus, pour les nanocomposites PA12/10% C30B, le zoom effectué sur la plage de nombre d'ondes variant de  $1200$   $\text{cm}^{-1}$  à  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4.11), indique que l'intensité de ces bandes ne semble pas être affectée par les conditions d'élaboration. Ceci suggère que l'alkyl ammonium quaternaire ne subit pas de dégradation notable même pour les conditions de mélangeage les plus sévères,  $E_s = 3150$  kJ/kg.

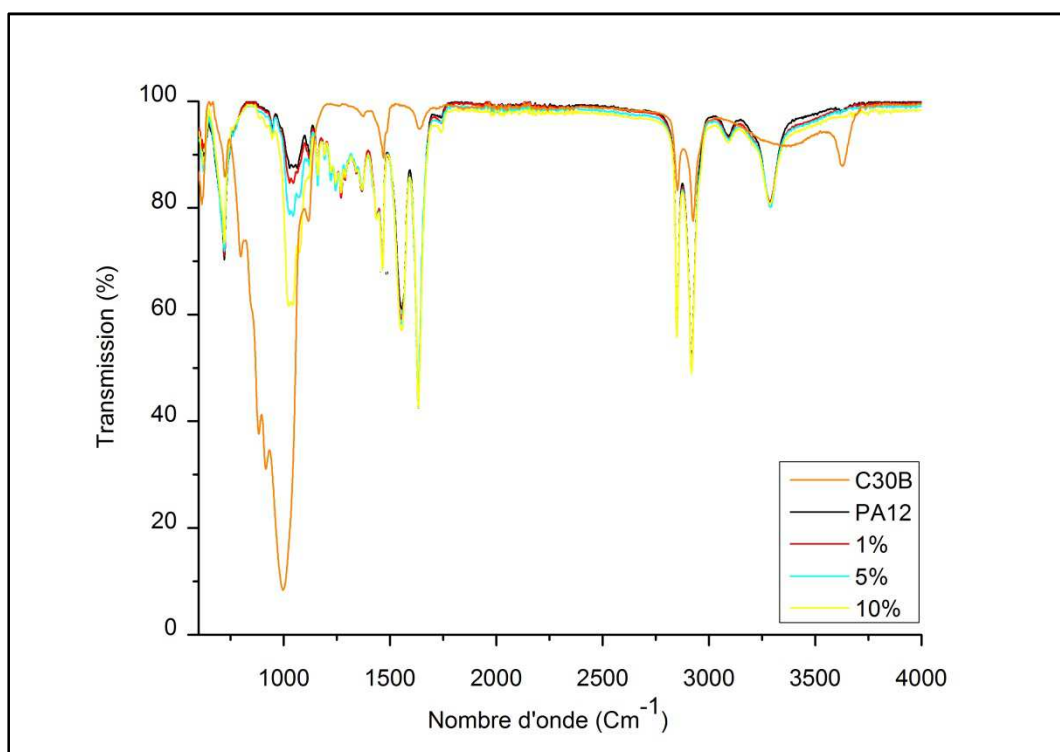


Figure 4.8 : Spectre IRTF de la Cloisite® 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à  $E_s = 3150$  kJ/kg.

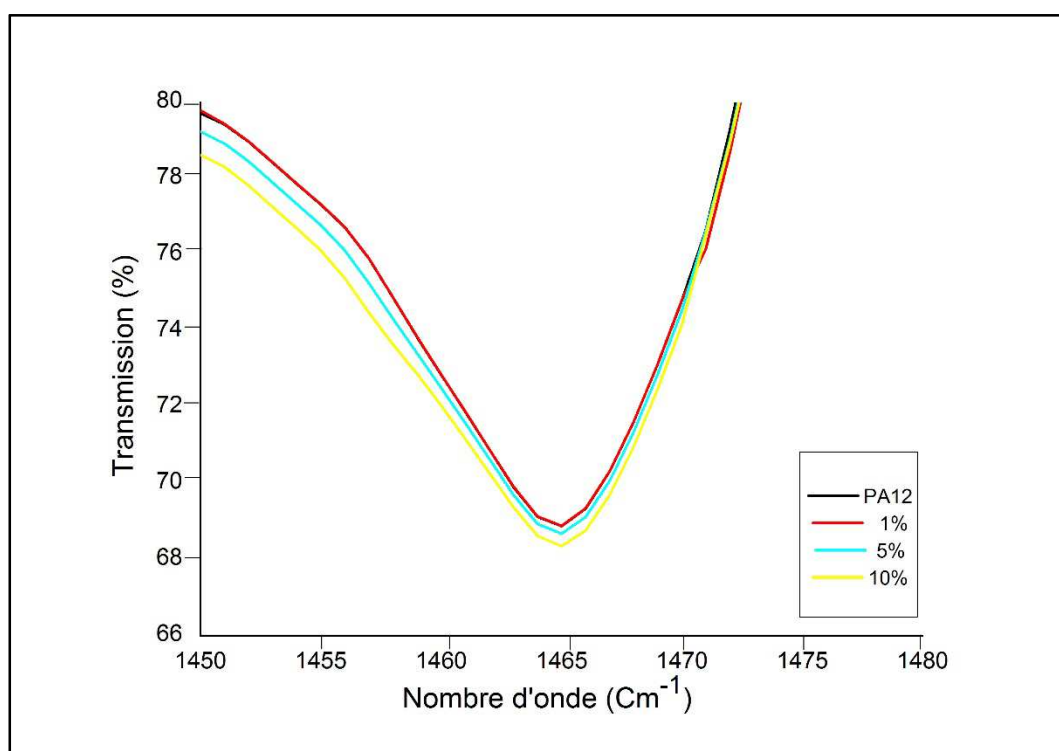


Figure 4.9 : Spectre IRTF de la Cloisite® 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à  $E_s = 3150$  kJ/kg : zoom de la bande proche de  $1470$   $\text{cm}^{-1}$ .

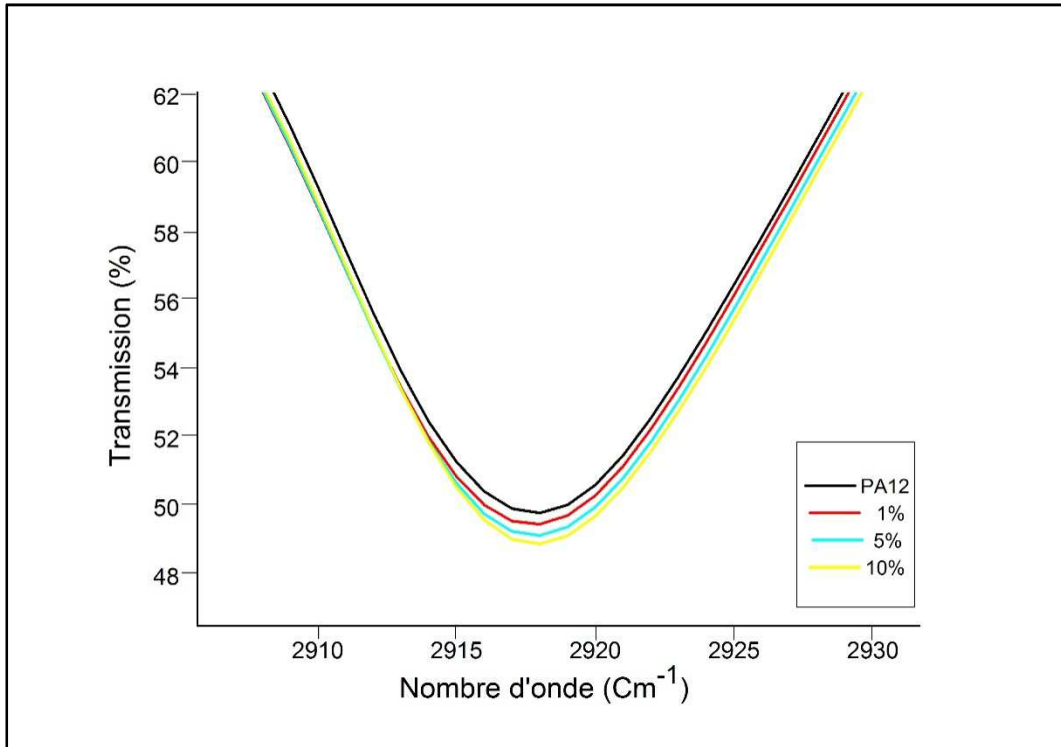


Figure 4.10 : Spectre IRTF de la Cloisite<sup>®</sup> 30B, du PA12 et des nanocomposites avec différentes fractions d'argile, élaborés à  $E_s = 3150 \text{ kJ/kg}$  : zoom de la bande proche de  $2920 \text{ cm}^{-1}$ .

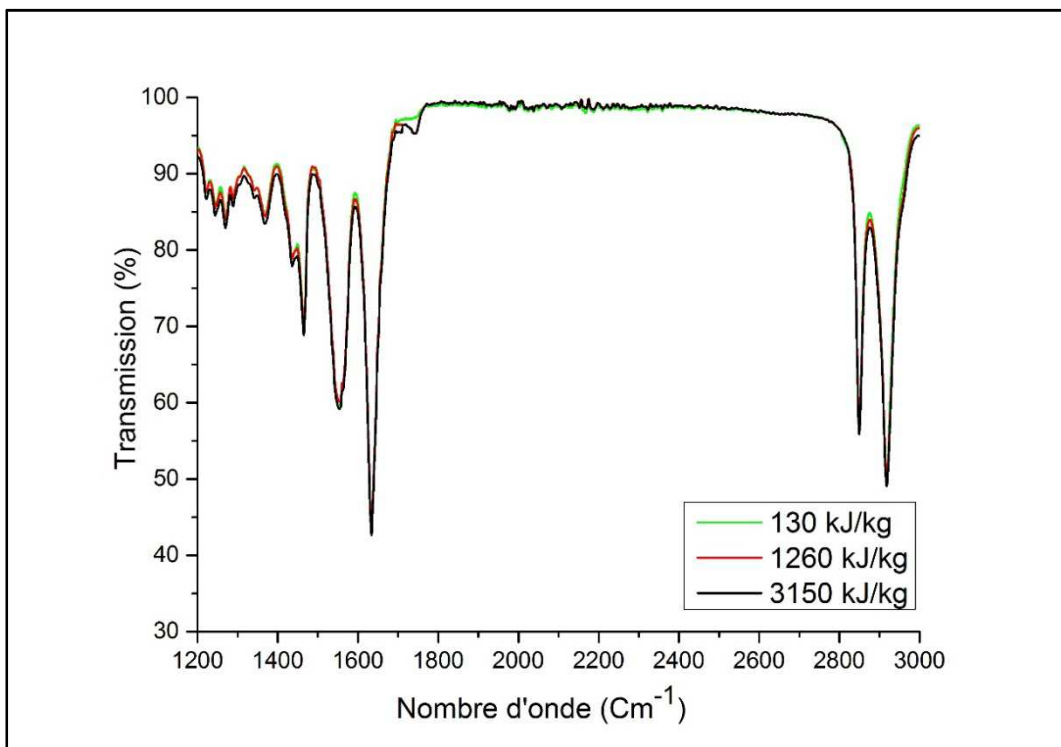


Figure 4.11 : Spectre IRTF des nanocomposites avec 10% d'argile, élaborés à 130kJ/kg, 1260kJ/kg et 3150kJ/kg : zoom sur les bandes entre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

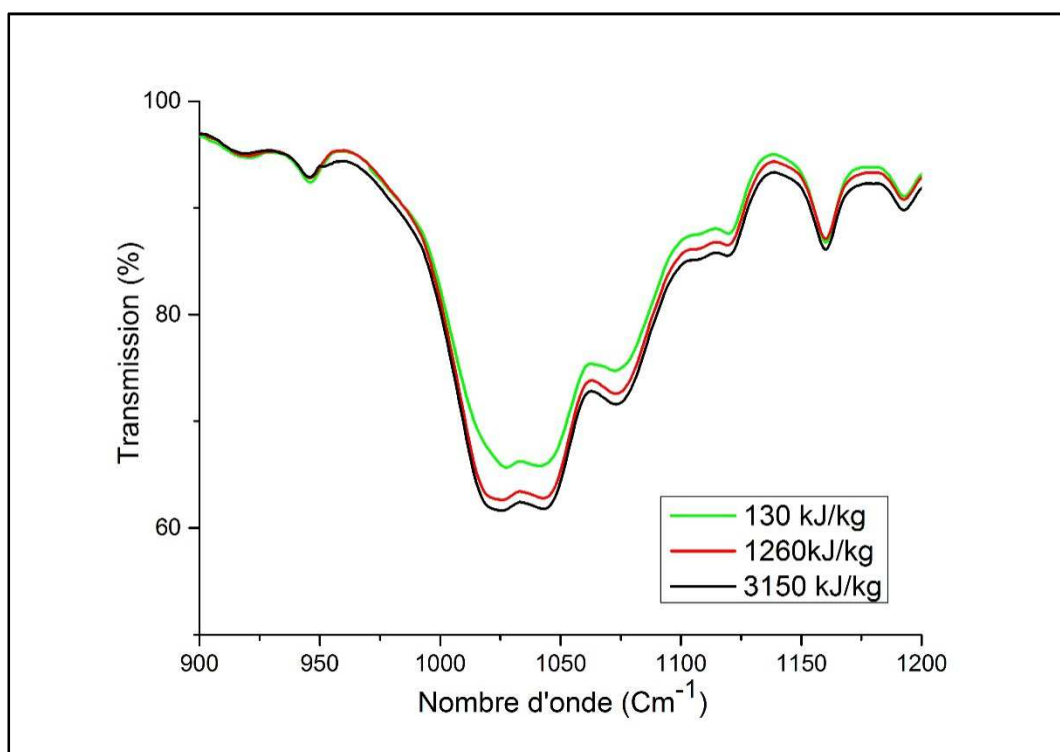


Figure 4.12 : Spectre IRTF des nanocomposites avec 10% d'argile, élaborés à 130kJ/kg, 1260kJ/kg et 3150kJ/kg : zoom sur les bandes entre 900  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figure 4.12 présente un zoom de la plage des ondes allant de 900  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$ , des spectres IRTF des nanocomposites à 10% d'argile, préparés selon les trois conditions de mélangeage.

Les bandes des liaisons SiO, à 1020  $\text{cm}^{-1}$ , 1040  $\text{cm}^{-1}$  et 1075  $\text{cm}^{-1}$ , sont clairement observables sur tous les spectres IRTF des nanocomposites, quelles que soient les conditions d'élaboration des matériaux. Toutefois, leur intensité augmente avec l'augmentation de l'énergie mécanique spécifique de mélange. Cette augmentation peut être liée à l'état de la structure, et plus particulièrement au degré d'exfoliation et donc à la surface de contact matrice/charge propre à chaque nanocomposite, ces paramètres augmentant avec l'énergie mécanique de mélangeage.

### 4.3 Effet des conditions de mélangeage sur les propriétés thermiques

#### 4.3.1 Analyse thermogravimétrique

La Figure 4.13 et la Figure 4.14 représentent les courbes thermogravimétriques du PA12 et des nanocomposites chargés de 1% à 10% de Cloisite<sup>®</sup> 30B, élaborés à 130 kJ/kg et à

3150kJ/kg respectivement. Les conditions d'essais sont décrites dans le paragraphe 2.2.2.2a du chapitre 2.

En nous intéressant uniquement aux températures inférieures à 400°C et aux températures supérieures à 500°C, ces courbes permettent de déterminer la masse d'argile réellement incorporée dans la matrice. Les valeurs reportées dans les Tableau 4.3 et Tableau 4.4 et celles déjà notées dans le Tableau 2.3 montrent, comme on s'y attendait, que les masses d'argile incorporées ne sont modifiées par les conditions d'élaboration. Les légers écarts observés peuvent être imputés aux dispersions expérimentales induites par l'opérateur lors des différentes phases de l'élaboration des mélanges (Cf. Chapitre 2, paragraphe 2.2.1).

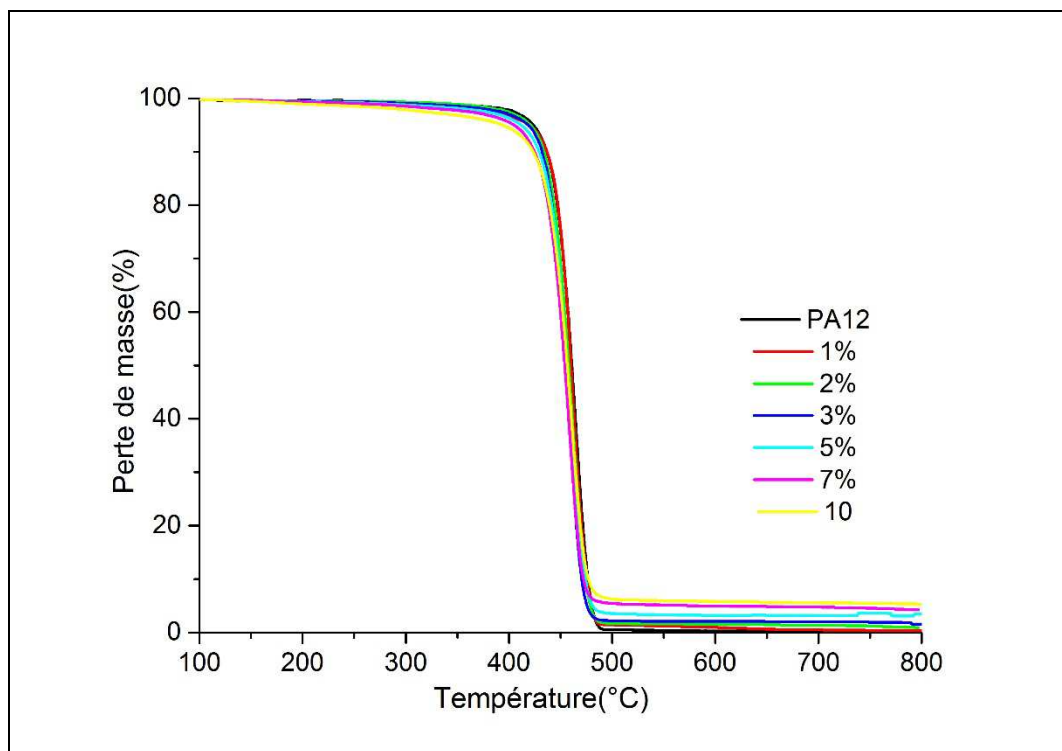


Figure 4.13 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites à 130kJ/kg.

Afin de mettre en évidence l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés thermiques des nanocomposites élaborés (Figure 3.9, Figure 4.13 et Figure 4.14), nous avons comparé l'ensemble des températures de début de dégradation, obtenues à partir de la méthode des tangentes (

Tableau 4.5). Comme évoqué dans le chapitre 3, cette température apparaît comme un paramètre le plus pertinent d'un point de vue pratique et applicatif, pour évaluer l'influence du taux de charge sur la stabilité thermique des nanocomposites.

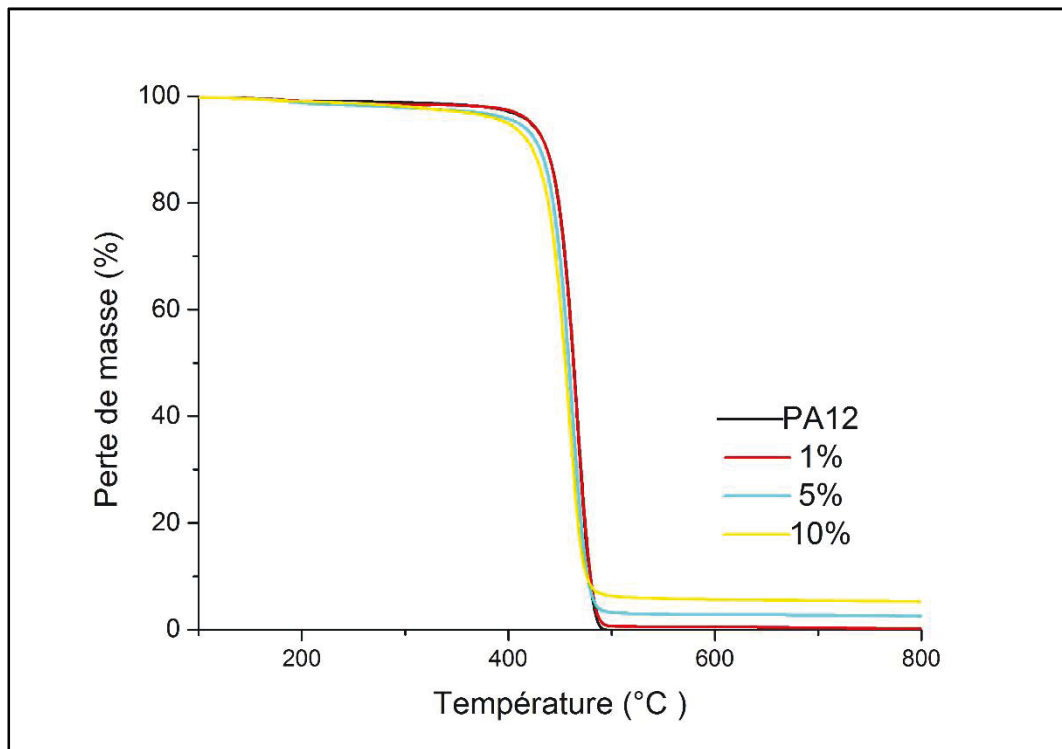


Figure 4.14 : Courbes ATG du PA12 et des nanocomposites à 3150kJ/kg.

Tableau 4.3: Les fractions massiques d'argiles introduite ( $\phi$ ), résiduelle mesurée, ( $\phi_{rm}$ ) et mesurée ( $\phi_m$ ) à 130KJ/kg.

$\phi$ (%)	$\phi_{rm}$ (%)	$\phi_m$ (%)
0	0	0
1	0,79	1,01
2	1,33	1,70
3	2,21	2,82
5	3,81	4,85
7	5,46	6,96
10	7,55	9,63

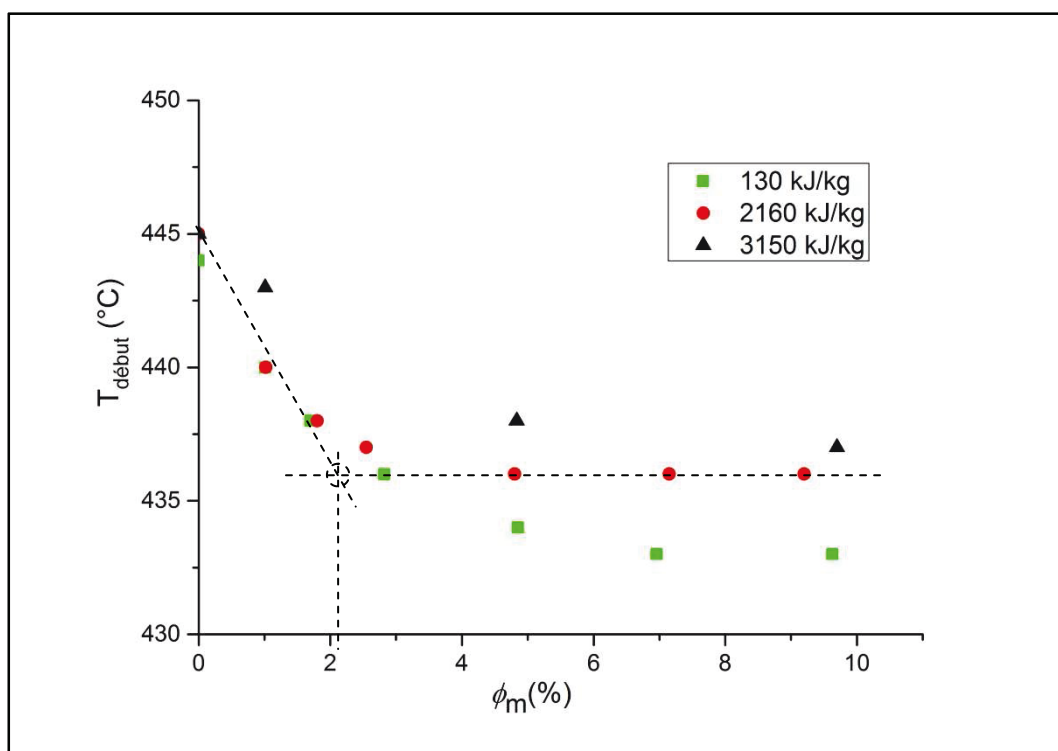
Tableau 4.4 : Les fractions massiques d'argiles introduite ( $\phi$ ), résiduelle mesurée, ( $\phi_{rm}$ ) et mesurée ( $\phi_m$ ) à 3150 KJ/kg.

$\phi$ (%)	$\phi_{rm}$ (%)	$\phi_m$ (%)
0	0	0
1	0,72	1,01
5	3,79	4,83
10	7,61	9,70

**Tableau 4.5 : Températures de début de dégradation,  $T_{début}$ , des nanocomposites, pour les trois conditions d'élaboration.**

Processus	130 kJ/kg	1260 kJ/kg	3150 kJ/kg
Matériaux	$T_{début}$ (°C)	$T_{début}$ (°C)	$T_{début}$ (°C)
PA12	444	445	445
PA+1%	440	440	443
PA+2%	438	438	-
PA+3%	436	437	-
PA+5%	434	436	438
PA+7%	433	436	-
PA+10%	433	436	437

La Figure 4.15 montre la température de début de dégradation,  $T_{début}$ , en fonction de fraction massique d'argile  $\phi_m$ , pour les nanocomposites élaborés à 130 kJ/kg, 1260 kJ/kg et 3150 kJ/kg.



**Figure 4.15 : Température de début de dégradation en fonction de la fraction massique d'argile.**

Les tendances observées sur les courbes sont identiques quelles que soient les conditions d'élaboration : une décroissance brutale de  $T_{début}$  pour les faibles fractions d'argile, suivi d'une stabilisation de cette température à des fractions d'argile plus élevées qui donne lieu à des composites nanostructurés. Pour les nanocomposites mélangés avec une énergie

mécanique de 2160kJ/kg, la transition entre ces deux comportements se produit pour une fraction massique d'argile  $\phi_m$  proche de 2%, comme le montre le tracé sur la Figure 4.15. Toutefois, cette fraction de transition, semble augmenter quand l'énergie mécanique de mélangeage diminue (Figure 4.15), c'est-à-dire pour des nanocomposites présentant une structure moins exfoliée, comme suggéré par Médéric et al. (2006). Rappelons que le tensioactif semble jouer le rôle d'accélérateur de dégradation thermique, abaissant la température de début de dégradation du matériau, tant que celui-ci n'est pas suffisamment structuré (Cf. chapitre 3). Au-delà du seuil de percolation, la structuration physique du réseau atténue ce phénomène jusqu'à la stabilisation de la température de début de dégradation des nanocomposites. La diminution de la température de début de dégradation en fonction de la fraction massique d'argile ajoutée, dépend intimement des conditions d'élaboration et donc de la structure du nanocomposite (

Tableau 4.5 et Figure 4.15) : elle est de 11°C pour un nanocomposite à structure majoritairement intercalée ordonnée ( $E_s = 130\text{kJ/kg}$ ) et de 8°C seulement pour un nanocomposite à structure majoritairement exfoliée ( $E_s = 3150 \text{ kJ/kg}$ ). Le degré de structuration semble donc avoir un effet sur l'évolution de la température de début de dégradation.

Il a été établi, au chapitre 3, que la vitesse de dégradation des nanocomposites diminue au fur et à mesure que la proportion d'argile ajoutée augmente. Ce constat est vérifié pour les trois énergies d'élaboration qui, par ailleurs, à fraction de charge équivalente, ne semblent pas avoir une influence sur cette vitesse de dégradation. Ces résultats sont clairement illustrés sur les Figure 4.16 et Figure 4.17 qui représentent les dérivées des courbes thermogravimétriques, des nanocomposites mélangés à 130kJ/kg et 3150 kJ/kg, respectivement. En effet, l'intensité du pic de la dérivée diminue à mesure que  $\phi_m$  augmente, dans le cas des deux conditions de mélangeage. Cette diminution est, pour une fraction de charge d'argile donnée, quasi-indépendante du niveau de l'énergie de mélangeage c'est-à-dire du degré d'exfoliation.

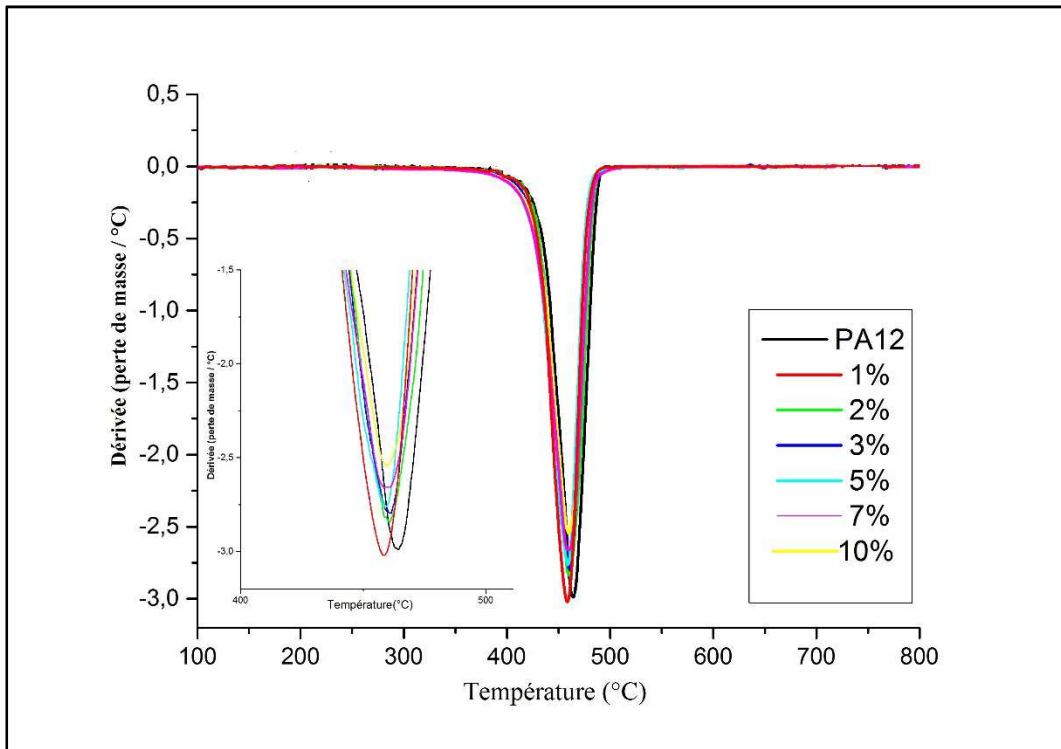


Figure 4.16 : Dérivées des courbes ATG du PA12 et des nanocomposites élaborés à 130kJ/kg.

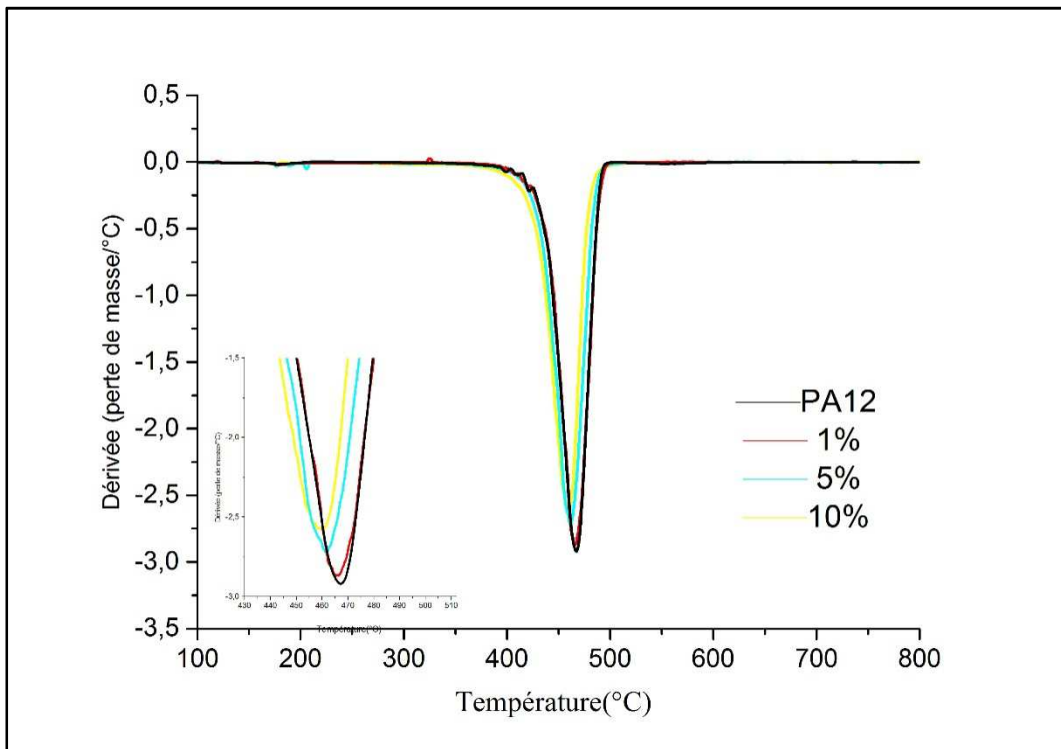


Figure 4.17 : Dérivées des courbes ATG du PA12 et des nanocomposites élaborés à 3150kJ/kg.

### 4.3.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les valeurs de la température de transition vitreuse, de la température de fusion, de la température de cristallisation et du taux de cristallinité, déduites de l'analyse thermique différentielle, sont reportées dans les Tableau 4.6 et Tableau 4.7 pour les nanocomposites élaborés à 130 kJ/kg et à 3150 kJ/kg respectivement.

**Tableau 4.6 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites préparés à 130 kJ/kg.**

Matériaux	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PA12	59	177	34,4	158	16,5
PA + 1%	59	178	34,4	158	16,6
PA + 2%	59	176	34,4	158	16,8
PA + 3%	60	178	33,9	158	16,7
PA + 5%	60	177	33,1	157	16,7
PA + 7%	60	177	32,6	157	16,8
PA + 10%	60	177	30,3	156	16,1

**Tableau 4.7 : Résultats ATD pour le PA12 et les nanocomposites préparés à 3150 kJ/kg.**

Matériaux	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PA12	59	178	32,7	158	15,6
PA + 1%	59	177	31,6	159	15,2
PA + 5%	60	177	30,0	157	15,1
PA + 10%	61	176	28,0	154	14,9

La température de transition vitreuse est voisine de 60°C pour les trois conditions de mélangeage (Tableau 3.3, Tableau 4.6 et Tableau 4.7). Toutefois, une légère augmentation est observée dans le cas des nanocomposites les mieux exfoliés, ce qui suggère qu'à une fraction d'argile équivalente, la mobilité des chaînes du polymère est d'autant plus réduite que le nombre d'entités argileuses est grand, c'est-à-dire dans le cas d'une meilleure exfoliation de l'argile. Quant à la température de fusion, elle diminue légèrement avec la fraction d'argile, indépendamment des trois conditions d'élaboration. Les Tableau 3.3, Tableau 4.6 et Tableau 4.7 montrent que la cristallinité diminue lorsque l'énergie de mélangeage devient grande ( $E_s = 3150$  kJ/kg), c'est-à-dire pour des structures les mieux exfoliées, ce qui est en accord avec ce qui a été observé sur les diffractogrammes de DRX (Figure 4.4). La température de cristallisation de la matrice diminue lorsqu'on lui ajoute de forte quantité d'argile ( $\phi \geq 5\%$ ),

quelles que soient les conditions d'élaboration mais elle semble globalement insensible à l'énergie de mélangeage.

## 4.4 Effet des conditions de mélangeage sur le comportement mécaniques

### 4.4.1 Analyse mécanique dynamique

#### 4.4.1.1 Balayage en déformation

Les Figure 4.18 et Figure 4.19 représentent le module de conservation  $E'$  en fonction de la déformation, à une fréquence de 1Hz, à température ambiante, pour la matrice polyamide 12 et les nanocomposites, PA12/1%C30B, PA12/5%C30B, PA12/10%C30B, mélangés à 130kJ/kg et 3150kJ/kg, respectivement.

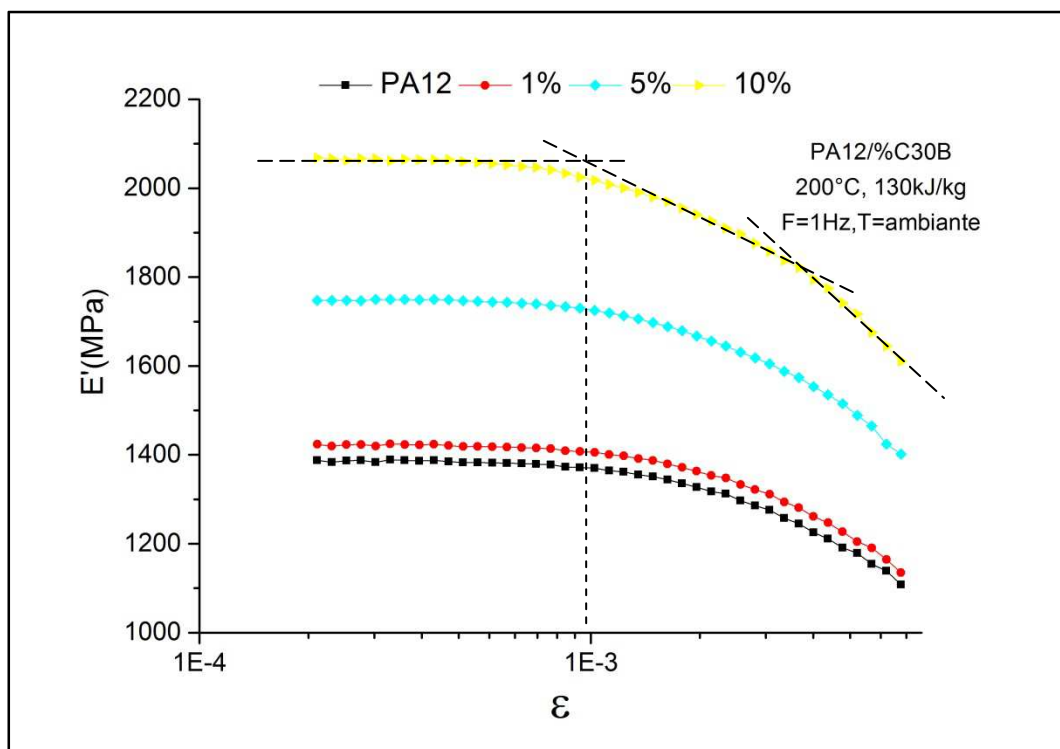


Figure 4.18 : Module de conservation en fonction de la déformation à  $E_s = 130$  kJ/kg.

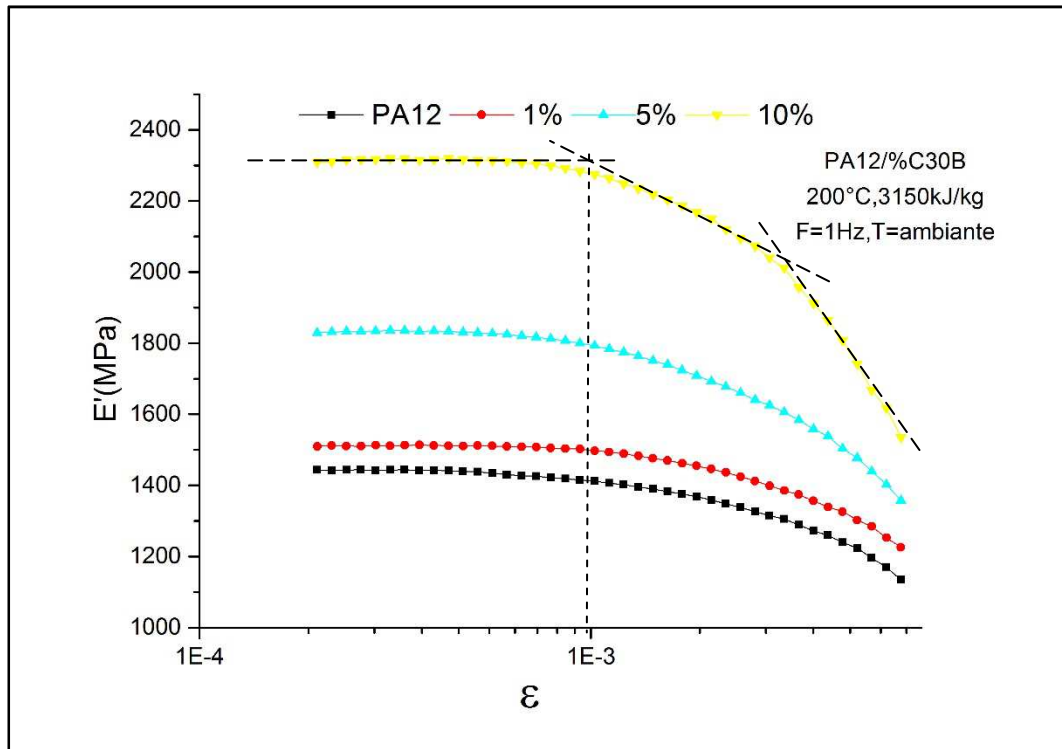


Figure 4.19 : Module de conservation en fonction de la déformation à  $E_s = 1350$  kJ/kg.

Sur les Figure 4.18 et Figure 4.19, le module de conservation présente un plateau aux faibles déformations dont la valeur augmente avec l'ajout d'argile, comme cela avait été précédemment observé sur le nanocomposite élaboré à 1260 kJ/kg (Figure 3.14).

La Figure 4.20 représente le module de conservation plateau relatif, mesuré à 1Hz, en fonction de la fraction d'argile, pour les nanocomposites élaborés suivant les trois conditions de mélangeage. On constate qu'en dessous de la fraction critique d'argile d'environ 2%, ce module semble être indépendant des trois conditions de mélangeage. Au-delà de ce seuil de percolation largement discuté dans le chapitre 3, il croît légèrement avec l'augmentation de l'énergie mécanique d'élaboration, lorsque la proportion de charges de renfort est élevée. Ce dernier résultat peut s'expliquer par le fait qu'à taux de charge équivalent, l'augmentation de l'énergie mécanique conduit à un nanocomposite à structure exfolié, c'est à dire constitué d'un plus grand nombre de particules lamellaires. La surface de contact matrice/charge est donc plus importante, conférant ainsi au nanocomposite une rigidité supérieure, en particulier en présence d'un réseau de percolation (Fornes, et al., 2001; Fornes, et al., 2004; Fornes, et al., 2004; Reichert, et al., 1998; Yang, et al., 1998).

Le changement de pente qui apparaît sur les courbes des Figure 3.14, Figure 4.18 et Figure 4.19 permet de déterminer une déformation limite,  $\varepsilon_{c,E'}$ , entre les zones de déformation linéaire et non linéaire du matériau. Cette déformation limite est caractéristique de l'étendue du domaine de réponse linéaire du matériau.

La Figure 4.21 montre que la déformation limite diminue de façon linéaire avec la fraction d'argile et semble indépendante des conditions d'élaboration. Ce résultat signifie que l'énergie de mélangeage, lorsqu'elle est suffisante pour conduire à des nanocomposites partiellement intercalés/exfoliés ou majoritairement exfoliés, n'a pas d'influence sur les étendus des domaines linéaire et non linéaire de ces mélanges.

Les nanocomposites fortement chargés présentent une seconde rupture de pente à des déformations plus élevées, quelles que soient les conditions d'élaboration. Ce changement de pente, attribué aux non linéarités occasionnées par la destruction du réseau (Cf. chapitre 3), semble, lui aussi, peu dépendant des conditions de mélangeage.

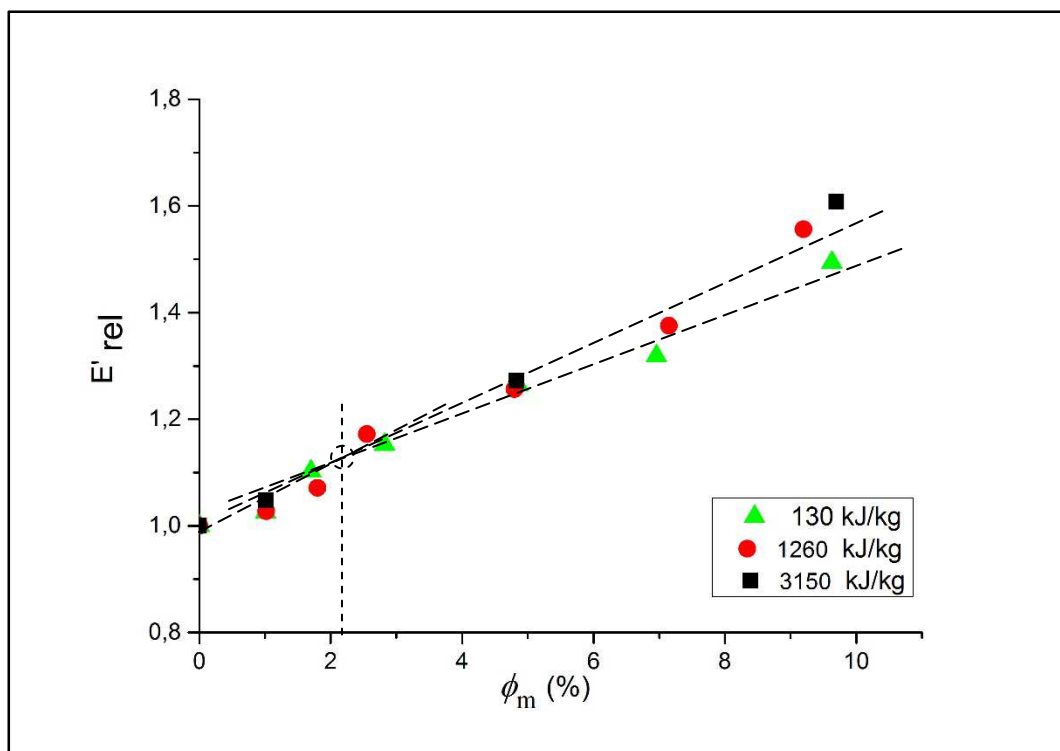
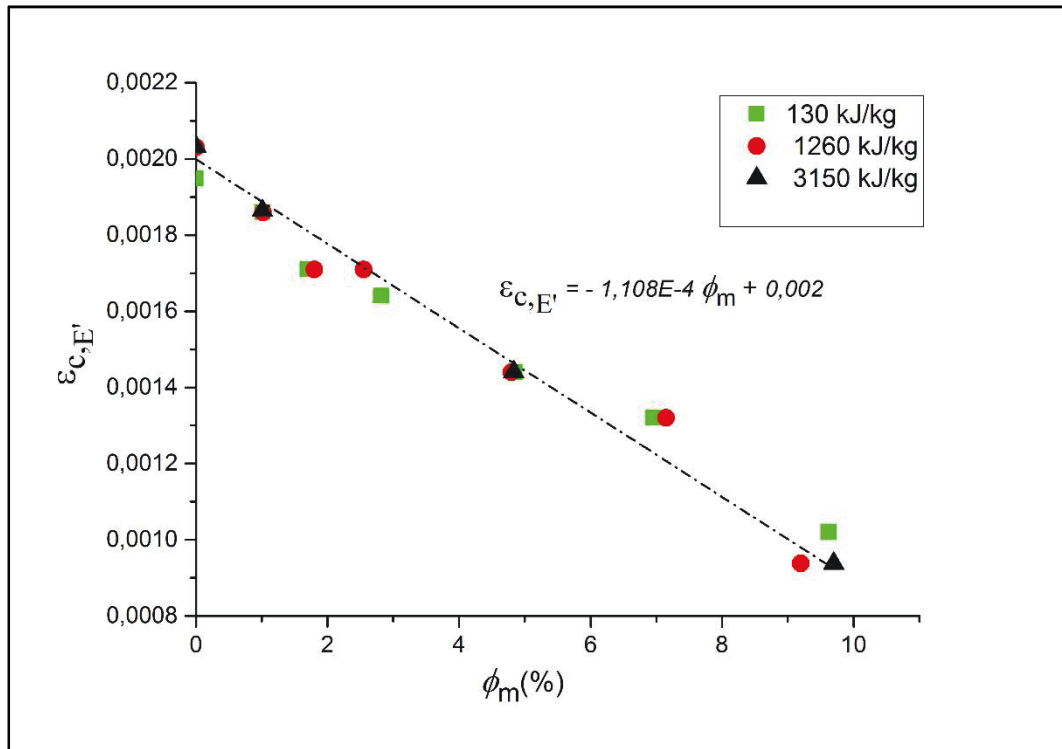


Figure 4.20 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique de C30B pour les trois conditions de mélangeage.



**Figure 4.21 : Déformation limite  $\epsilon_{c,E'}$  en fonction de la fraction massique pour les trois conditions de mélangeage.**

Les Figure 4.22 et Figure 4.23 représentent le module de perte  $E''$  en fonction de la déformation, à une fréquence de 1Hz, à température ambiante, pour la matrice polyamide 12 et les nanocomposites, PA12/1% C30B, PA12/5% C30B, PA12/10% C30B, mélangés à 130 kJ/kg et à 3150 kJ/kg, respectivement. Sur toute la plage de déformation, le module de perte est plus faible que le module de conservation, ce qui signifie que la contribution de la viscosité est moindre par rapport à celle de l'élasticité dans le comportement mécanique global des nanocomposites étudiés, et ce quelles que soient les conditions d'élaboration (voir aussi Figure 3.15 du chapitre 3). Le module de perte présente un plateau aux faibles déformations dont la valeur augmente avec l'ajout d'argile, comme cela avait été précédemment observé sur le nanocomposite élaboré à 1260 kJ/kg (Figure 3.15).

La Figure 4.24 représente le module de perte plateau relatif, mesuré à 1Hz, en fonction de la fraction d'argile, pour les nanocomposites élaborés suivant les trois conditions de mélangeage. On constate que ce module croît significativement avec l'augmentation de l'énergie mécanique, sur toute la plage de fractions massiques, contrairement au module de conservation plateau relatif pour lequel une augmentation modérée n'est observée que dans le

cas des nanocomposites structurés ( $\phi_m > 2\%$ ). Le module de perte semble donc sensible à l'effet de structure du matériau, même à faible taux de charges.

Par ailleurs, les Figure 3.15, Figure 4.22 et Figure 4.23 montrent clairement que toutes les courbes présentent un changement de pente aux faibles déformations. Les nanocomposites contenant 1% d'argile affichent un comportement proche de celui de la matrice. La déformation limite  $\varepsilon_{c,E''}$ , correspondant à ce changement de pente, décroît de façon linéaire avec le taux de charge, indépendamment des conditions d'élaboration (Figure 4.25).  $\varepsilon_{c,E''}$ , étant systématiquement plus petite que la déformation critique du module de conservation,  $\varepsilon_{c,E'}$ , quelles que soient les conditions d'élaboration.

Enfin, pour les nanocomposites fortement chargés, c'est-à-dire présentant à priori un réseau de percolation, le module  $E''$  présente, comme son homologue  $E'$ , une seconde rupture de pente à des déformations plus élevées (Figure 3.15, Figure 4.22 et Figure 4.23). Ce changement de pente, plus prononcé pour  $\phi = 10\%$ , se révèle à une déformation de plus en plus petite à mesure que la fraction massique d'argile augmente. Ce phénomène, lié probablement à la destruction du réseau de domaines connectés, semble être plus marqué dans le cas du composite le mieux exfolié (Figure 4.23).

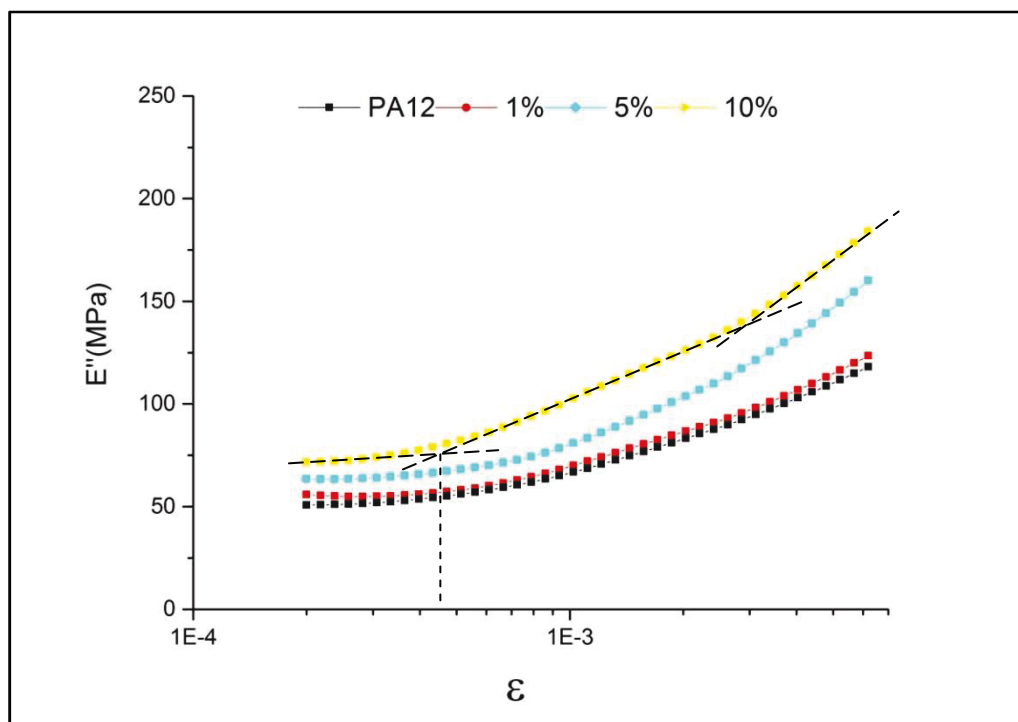


Figure 4.22 : Module de perte en fonction de la déformation à  $E_s = 130$  kJ/kg.

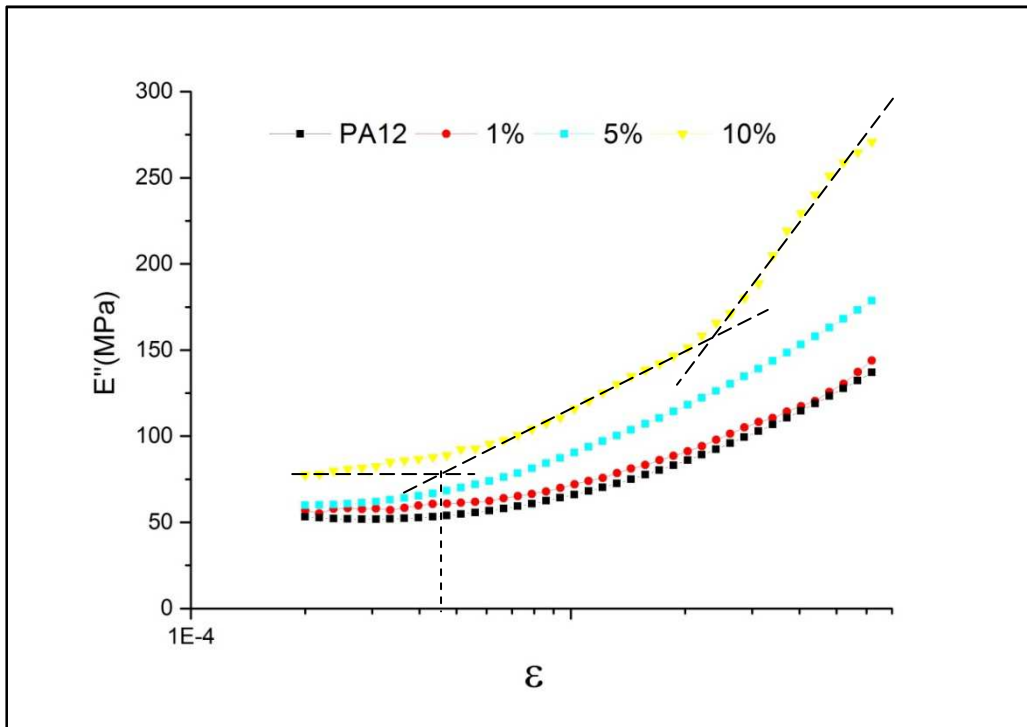


Figure 4.23 : Module de perte en fonction de la déformation à  $E_s = 3150$  kJ/kg.

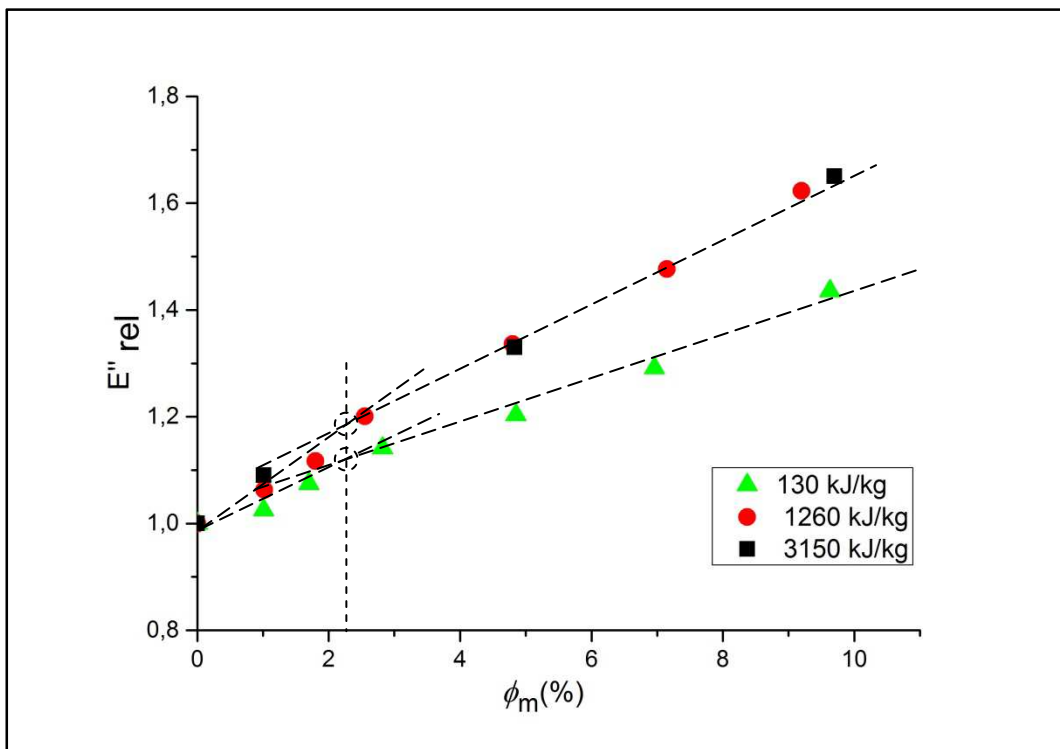


Figure 4.24 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique de C30B, à 1Hz, pour les trois conditions de mélangeage.

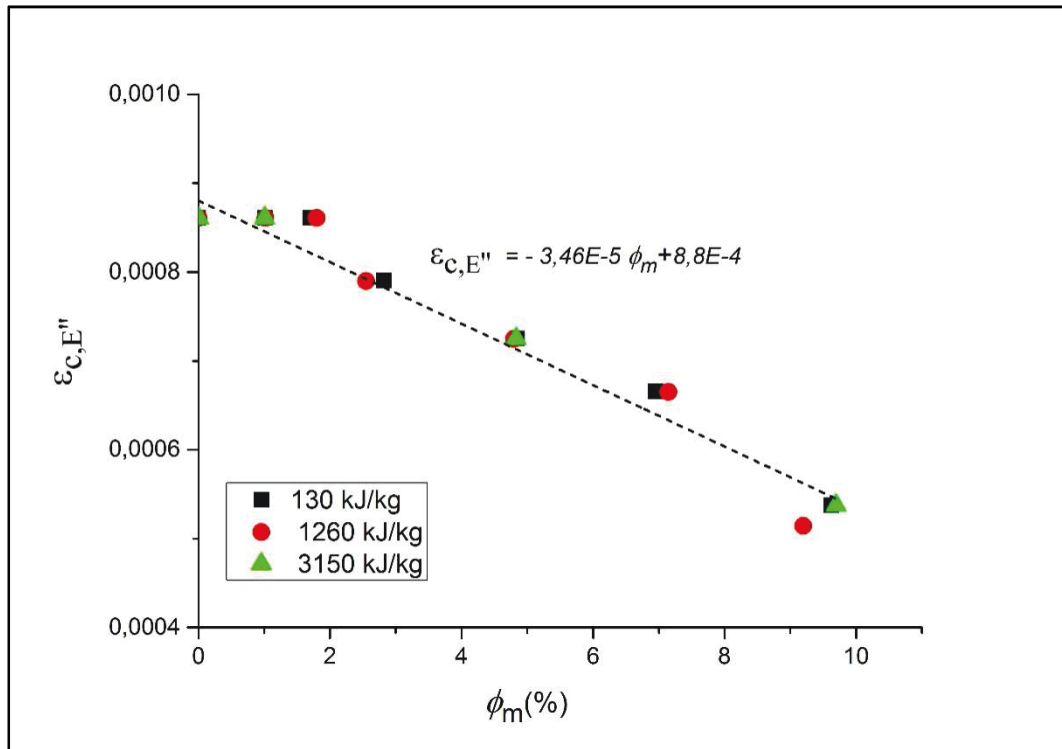


Figure 4.25 : Déformation limite  $\varepsilon_{c,E''}$  en fonction de la fraction massique pour les trois conditions de mélangeage.

#### 4.4.1.2 Balayage en fréquence

Les essais de balayage en fréquence ont été réalisés à une déformation dynamique de  $7.10^{-4}$ , valeur comprise dans la zone de réponse linéaire de tous les matériaux étudiés.

Les évolutions des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence, présentées en insert des Figure 4.26, Figure 4.27, Figure 4.28 et Figure 4.29, ont les mêmes tendances que celles montrées dans le chapitre 3, respectivement sur la Figure 3.18 et la Figure 3.21. Toutefois, ces deux modules croissent avec l'augmentation de l'énergie spécifique d'élaboration en affichant une tendance vers une stabilisation. Cette croissance est beaucoup plus sensible pour les nanocomposites fortement chargés ( $\phi > 5\%$ ) formant un réseau de percolation. Ces résultats suggèrent que le couple de paramètres (fraction massique de charges, énergie d'élaboration) joue un rôle clef dans l'optimisation des propriétés viscoélastiques des nanocomposites.

Les Figure 4.26 et Figure 4.27 représentent le module de conservation relatif,  $E'_{relatif} = E'_{nanocomposite}/E'_{matrice}$ , des nanocomposites élaborés à 130kJ/kg et à 3150kJ/kg, respectivement, et à différentes fréquences.

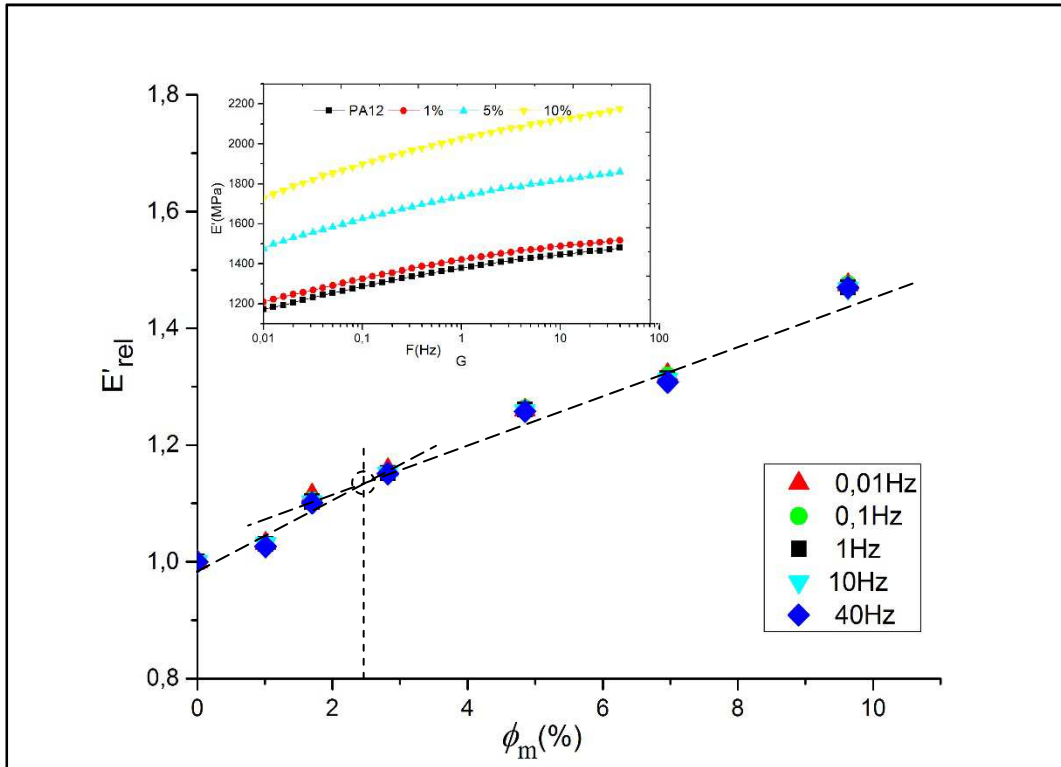


Figure 4.26 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites élaborés à  $E_s= 130$  kJ/kg.

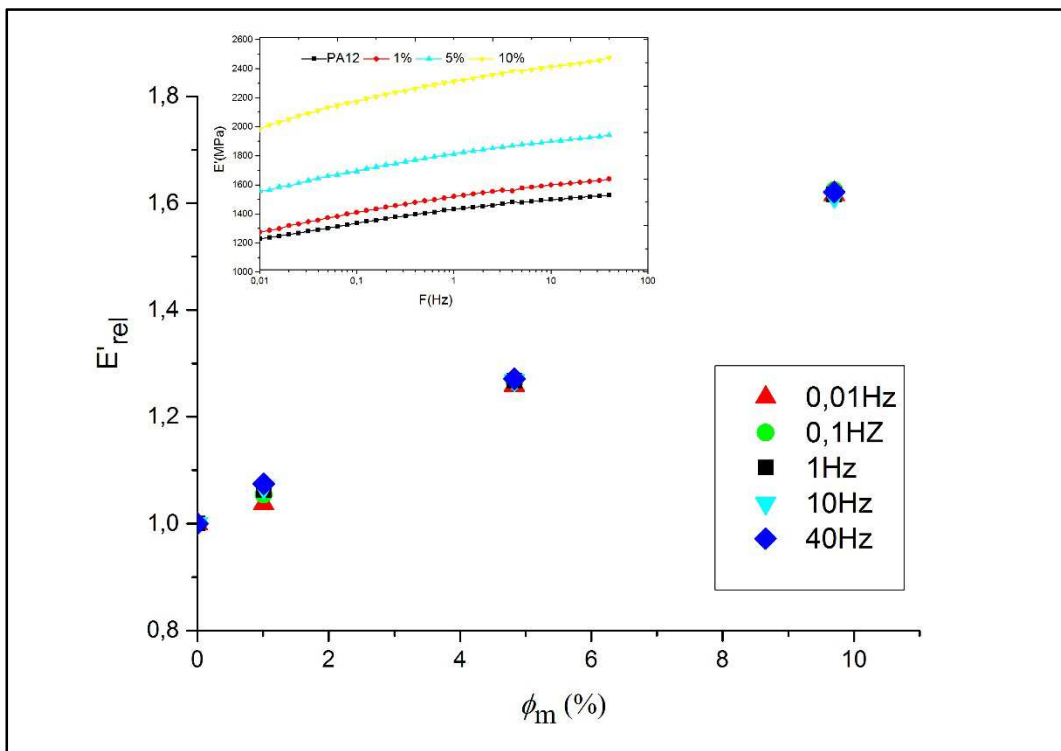


Figure 4.27 : Module de conservation relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites à  $E_s= 3150$  kJ/kg.

Les Figure 4.26 et Figure 4.27 mettent clairement en évidence que l'augmentation du module de conservation relatif avec la fraction massique est indépendante de la fréquence de sollicitation, quelles que soient les conditions d'élaboration et donc la structuration du nanocomposite. Ces courbes linéaires affichent un changement de pente à une fraction volumique critique d'argile  $\phi_c$  de  $\sim 2\%$ . Ces résultats ont déjà été observés pour le nanocomposite mélangé à 1260 kJ/kg (Figure 3.20).

Les Figure 4.28 et Figure 4.29 représentent le module de perte relatif,  $E''_{relatif} = E''_{nanocomposite}/E''_{matrice}$ , des nanocomposites élaborés à 130kJ/kg et à 3150kJ/kg respectivement, à différentes fréquences. Les tests de balayage en fréquence conduisant à ces courbes sont illustrés en insert dans ces figures.

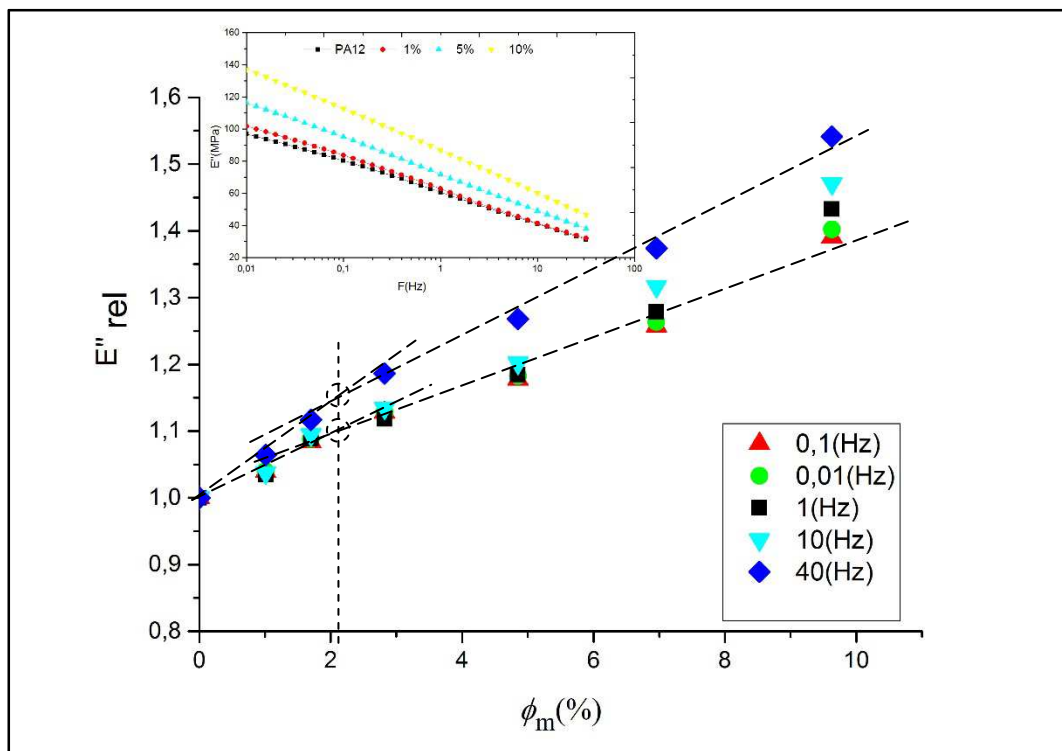
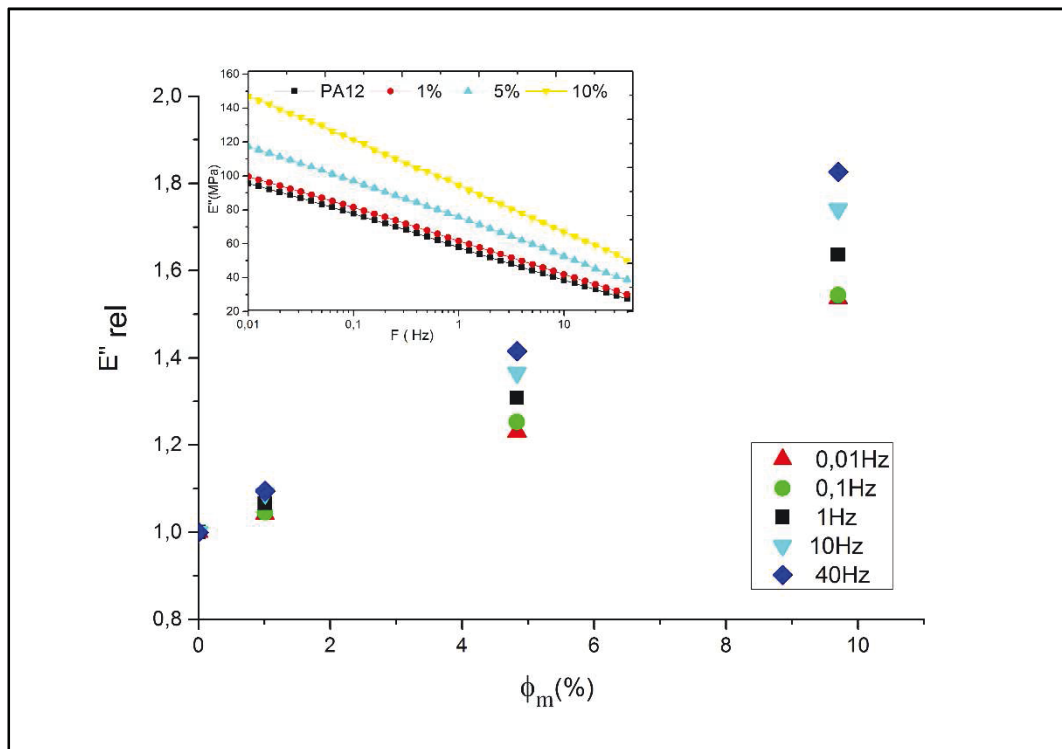


Figure 4.28 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites élaborés à  $E_s = 130$  kJ/kg.



**Figure 4.29 : Module de perte relatif en fonction de la fraction massique d'argile, à différentes fréquences, pour les nanocomposites à  $E_s = 3150$  kJ/kg.**

Les Figure 4.28 et Figure 4.29 montrent que l'augmentation du module de perte relatif avec la fraction massique est dépendante de la fréquence de sollicitation, comme dans le cas du nanocomposite mélangé à 1260 kJ/kg (Figure 3.23). Cette dépendance en fréquence semble plus forte pour des matériaux élaborés à des énergies mécaniques suffisamment grandes, c'est-à-dire possédant un degré d'exfoliation élevé. Ces figures montrent aussi, indépendamment des trois conditions de mélangeage, une fraction de charge critique de  $\sim 2\%$ , à partir de laquelle la structure forme un réseau de percolation.

#### 4.4.1.3 Balayage en température

Des essais de balayage en température ont été menés sur la matrice PA12 et sur les nanocomposites chargés à 1%, 5% et 10% d'argile, dans les conditions décrites dans le chapitre 2. Les Figure 4.30 et Figure 4.31 montrent le module de conservation,  $E'$ , et le facteur d'amortissement,  $\tan\delta$ , en fonction de la température, pour les nanocomposites préparés à 130 kJ/kg et 3150 kJ/kg, respectivement.

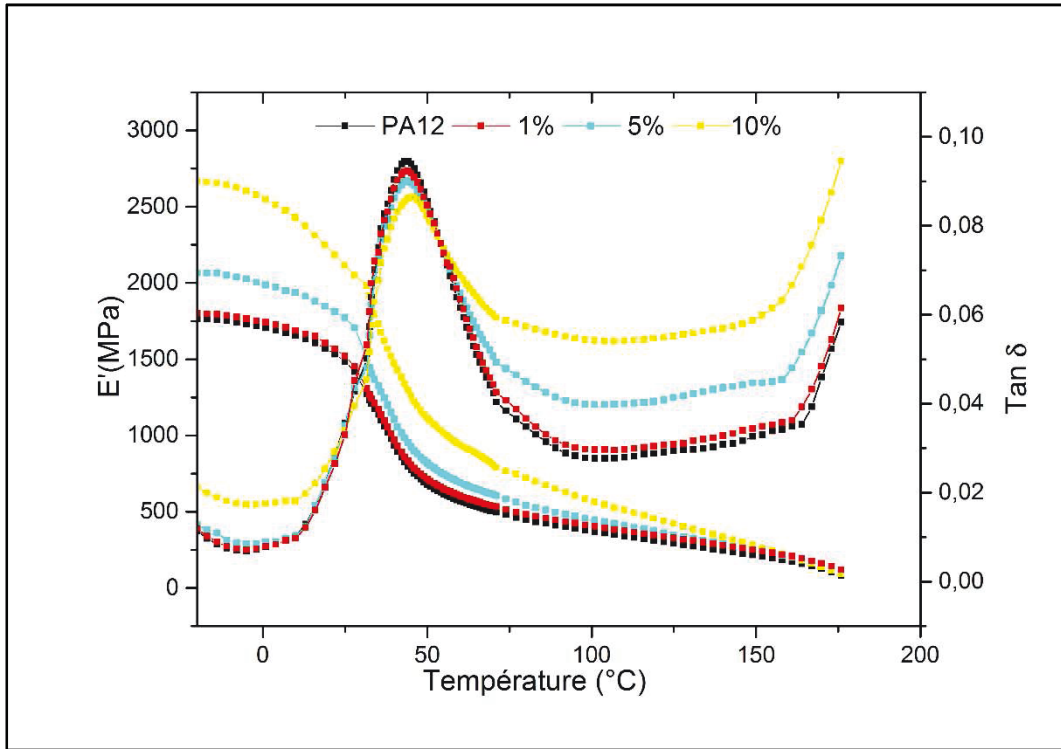


Figure 4.30 : Module élastique et  $\tan\delta$  en fonction de la température, à 1Hz, pour le nanocomposite élaboré à 130 kJ/kg :  $\phi_m = 0\%$ , 1%, 5% et 10%.

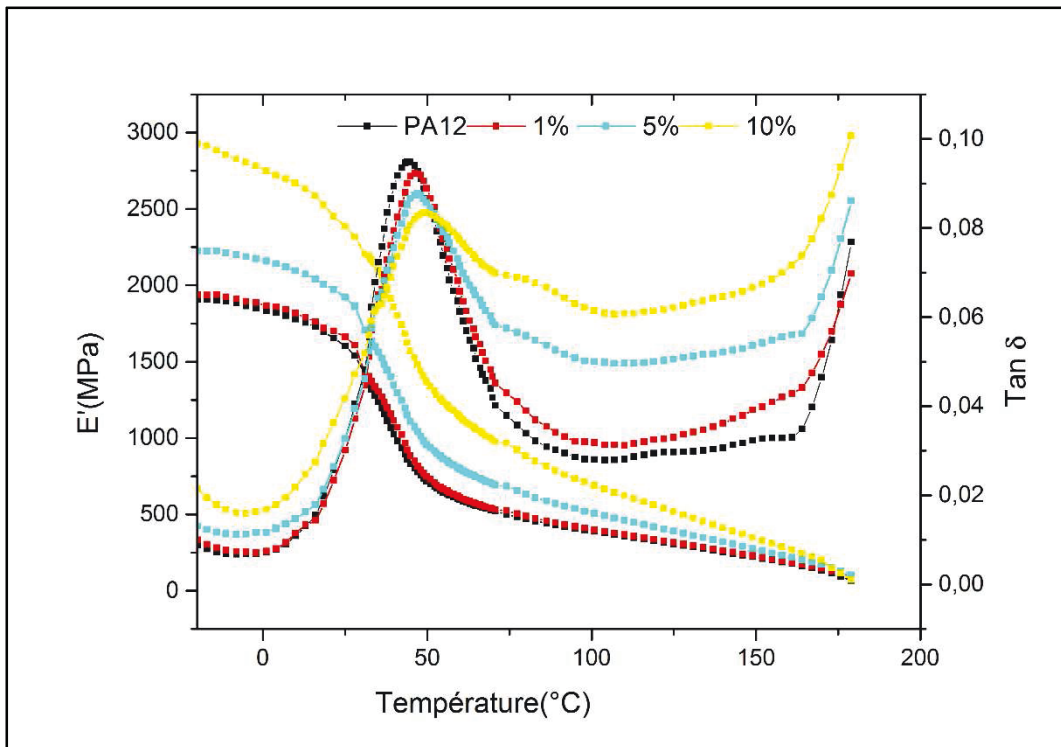


Figure 4.31 : Module élastique et  $\tan\delta$  en fonction de la température, à 1Hz, pour le nanocomposite élaboré à 3150 kJ/kg :  $\phi_m = 0\%$ , 1%, 5% et 10%.

Les valeurs des modules mesurés à -20°C et à 100°C, de la température de transition vitreuse et du maximum de  $\tan\delta$  sont reportées dans le Tableau 4.8, en fonction de la fraction massique d'argile.

**Tableau 4.8 : modules de conservation  $E'$  mesurés à -20°C et 100°C, température de la transition vitreuse et maximum de  $\tan\delta$ , pour les nanocomposites préparés à 130 kJ/kg et 3150 kJ/kg.**

$E_s = 130 \text{ kJ/kg}$	$E'$ à -20°C (MPa)	$E'$ à 100°C (MPa)	$T_g$ (°C)	Max $\tan\delta$
PA12	1765	368	44	0,095
PA+1%	1800	403	44	0,092
PA+5%	2064	445	45	0,089
PA+10%	2680	592	46	0,086
$E_s = 3150 \text{ kJ/kg}$	$E'$ à -20°C (MPa)	$E'$ à 100°C (MPa)	$T_g$ (°C)	Max $\tan\delta$
PA12	1905	376	44	0,096
PA+1%	1937	387	46	0,093
PA+5%	2224	490	47	0,087
PA+10%	2929	665	49	0,083

Nous constatons que le module de conservation augmente avec la fraction massique d'argile dans la zone vitreuse comme dans la zone caoutchoutique, quelles que soient les conditions d'élaboration considérées (Tableau 3.4 et Tableau 4.8).

On note également une augmentation de la température de la transition vitreuse, mesurée à partir du pic de  $\tan\delta$ , quand le taux de charge croît, pour les trois conditions de mélangeage utilisées (Tableau 3.4 et Tableau 4.8). A des taux de charges élevés, la température de la transition vitreuse est plus élevée pour le nanocomposite élaboré avec une énergie de mélangeage plus importante, c'est-à-dire pour les nanocomposites les mieux exfoliés. Ceci est parfaitement illustré par la Figure 4.32 qui représente le module de conservation en fonction de la température pour les nanocomposites avec 10% d'argile, élaborés à 130kJ/kg, 1260kJ/kg et 3150 kJ/kg. Cette augmentation est causée par la réduction de mobilité des macromolécules de polyamide, due à la présence d'un plus grand nombre de particules plus lamellaires. Ce résultat est en accord avec celui déduit de la caractérisation ATD. Notons également que les conditions d'élaboration, en plus de modifier la température de transition vitreuse  $T_g$  associée au maximum du pic de  $\tan\delta$ , affecte la forme de ce pic. En effet, l'intensité du pic est moins élevée et son évasement plus grand quand l'énergie mécanique est plus grande, c'est-à-dire quand on s'intéresse au nanocomposite le mieux exfolié.

Enfin, le module de conservation augmente aussi avec l'énergie mécanique spécifique de mélangeage, c'est-à-dire avec le degré d'exfoliation des particules argileuses, sur toute la plage de températures étudiées (Figure 4.32).

La même tendance est observée dans le cas des nanocomposites avec 1% et 5% d'argile.

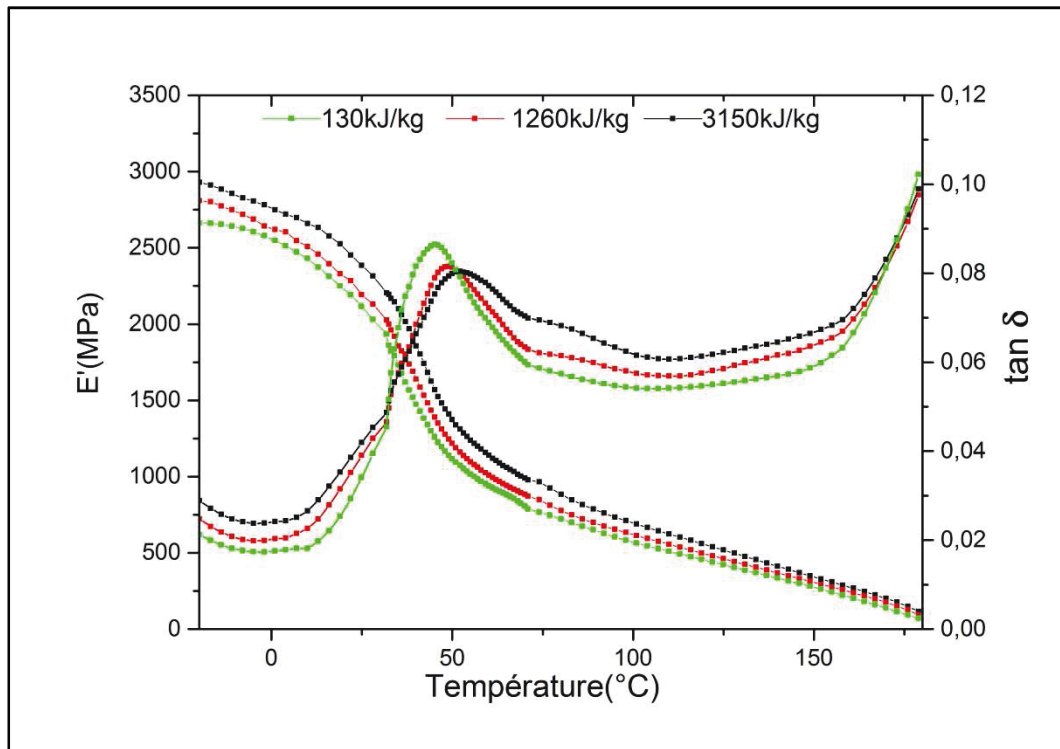


Figure 4.32 : module de conservation et  $\tan \delta$  en fonction de la température, pour les nanocomposites PA12/10%C30B élaborés suivant les trois conditions de mélangeage.

#### 4.4.2 Essais de relaxation

Rappelons que ces essais de relaxation ont été réalisés à la déformation de 6% située dans le domaine non linéaire, sur les nanocomposites mélangés à 130 kJ/kg, 1260 kJ/kg et 3150 kJ/kg, en suivant le protocole présenté dans le chapitre 2, paragraphe 2.2.2.3b.

Les Figure 4.33 et Figure 4.34, représentent l'évolution, en fonction du temps, de la contrainte relative définie comme le rapport de la contrainte du nanocomposite au cours du temps sur la contrainte initiale, respectivement pour les énergies de 130 kJ/kg et 3150 kJ/kg. Les tendances des courbes sont similaires à celles présentées dans le cas des nanocomposites mélangés avec une énergie de 1260 kJ/kg (Chapitre 3, paragraphe 3.3.2).

La contrainte relative mesurée au bout de 5min d'essai,  $\frac{\sigma(t=5min)}{\sigma(t=0)}$ , est reportée sur la Figure 4.35, en fonction de fraction massique d'argile ajoutée, pour les trois conditions d'élaboration étudiées. Cette figure montre que la fraction de transition, observée à une valeur proche de 2,5% d'argile, augmente lorsque l'énergie de mélangeage diminue, c'est-à-dire pour les nanocomposites moins exfoliés, comme mis en évidence par l'analyse thermique (Figure 4.15).

Le niveau de stabilité des contraintes de relaxation semblent être indépendant de l'énergie d'élaboration dans le cas des nanocomposites faiblement chargés ( $\phi < \phi_c$ ). A ces faibles taux de renforcement, où les charges peuvent être considérées comme isolées, la relaxation s'avère peu sensible à l'état de structuration des entités argileuses individualisées. Au-delà de la fraction limite ( $\phi > \phi_c$ ), les contraintes présentent une relaxation de plus en plus importante, à mesure que l'énergie d'élaboration augmente tout en affichant un niveau de saturation. En effet, dans cette zone, la relaxation est plus importante pour les nanocomposites élaborés à des énergies de 1260kJ/kg et 3150 kJ/kg qui tous deux affichent des valeurs quasi-identiques pour une fraction de charges donnée.

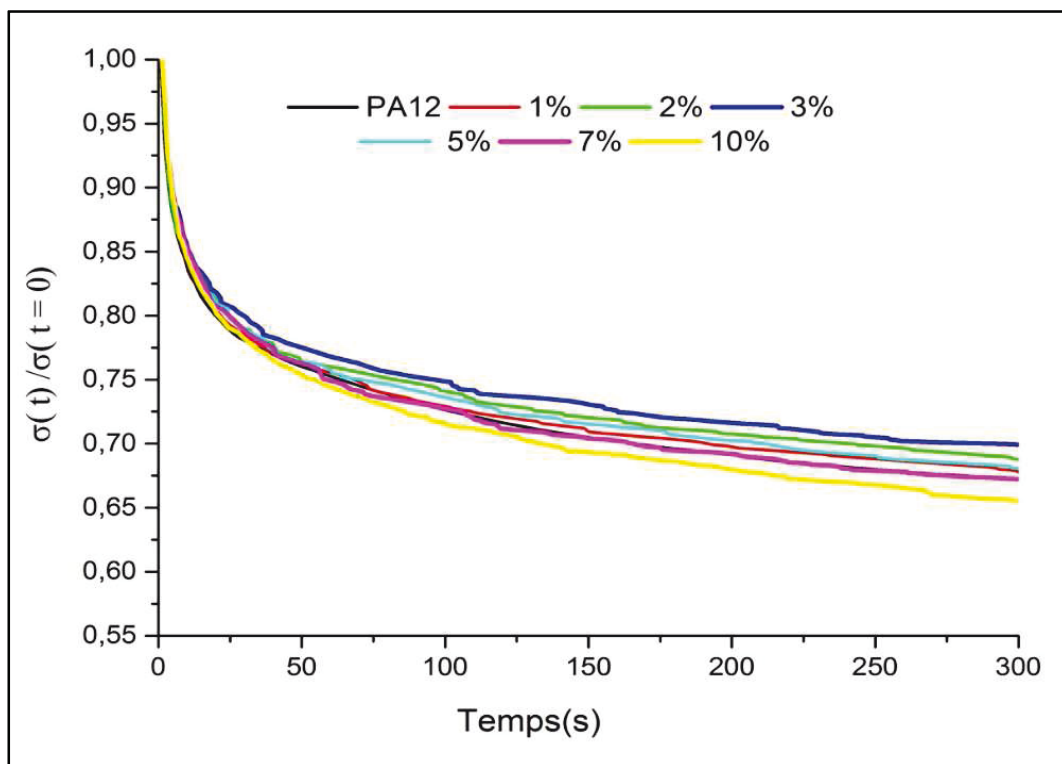


Figure 4.33 : Relaxation relative des nanocomposites PA12/C30B élaborés à 130 kJ/kg.

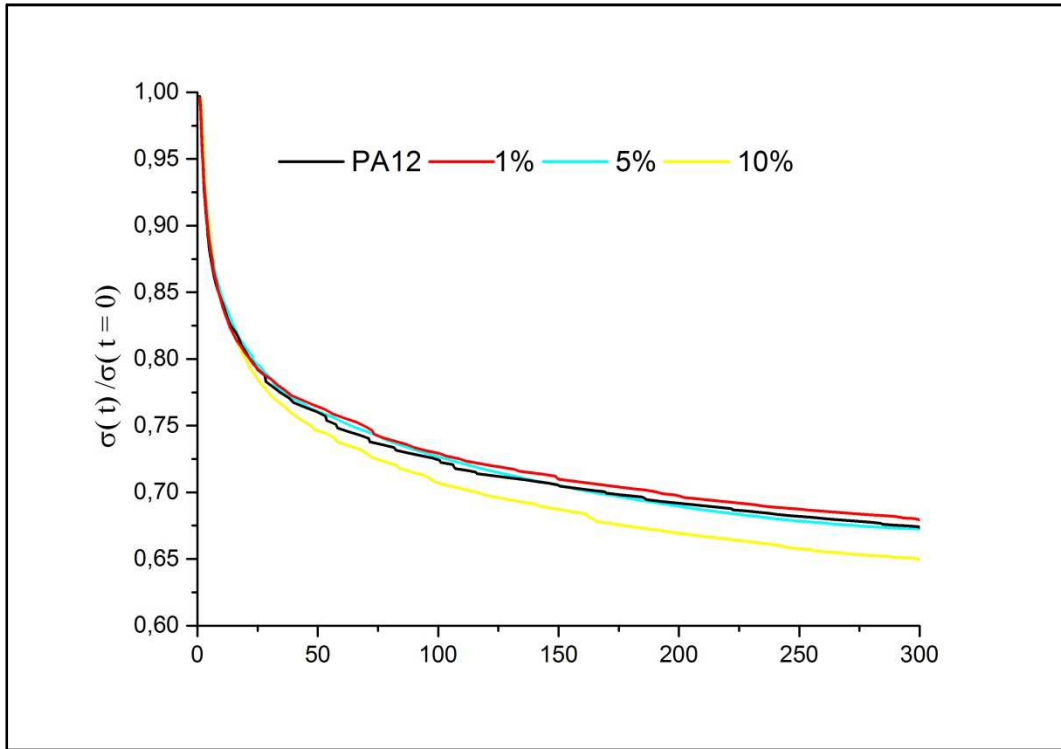


Figure 4.34 : Relaxation relative des nanocomposites PA12/C30B élaborés à 3150 kJ/kg.

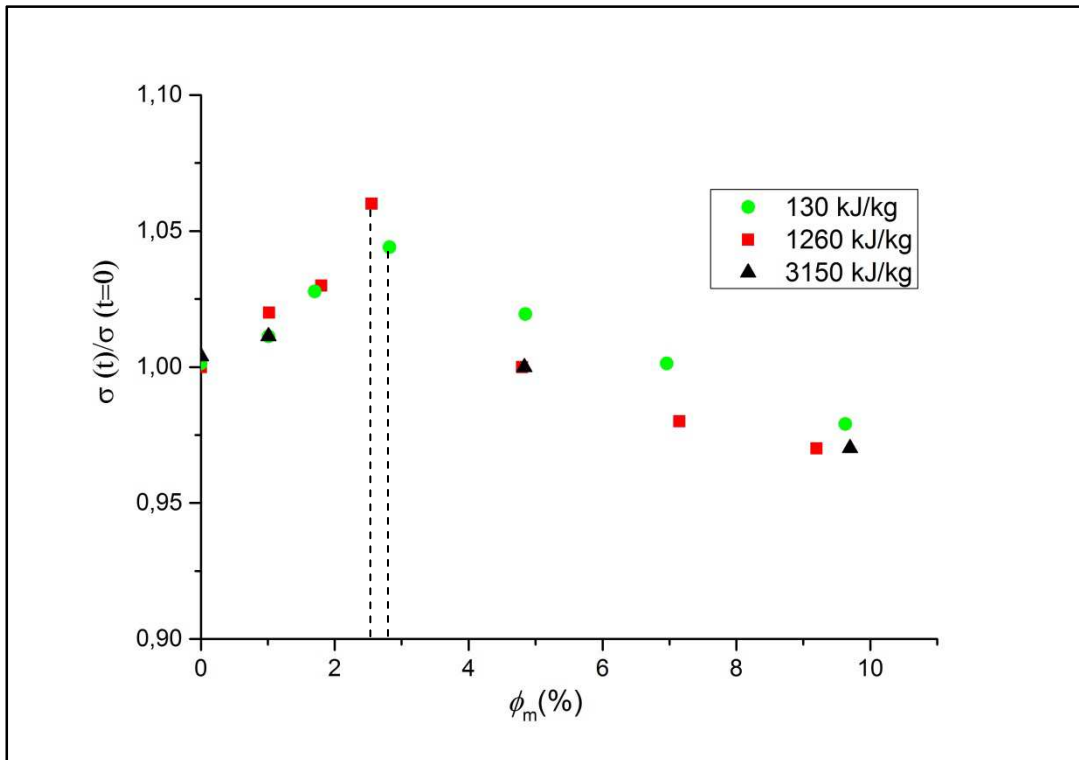


Figure 4.35 : Contrainte relative moyenne mesurée au bout de 5min d'essai de relaxation.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des conditions d'élaboration des mélanges sur les microstructures, ainsi que sur les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites PA12/C30B.

L'étude structurale de nos échantillons à l'aide du MEB, MET et DRX a montré que les nanocomposites présentent trois structures différentes, suivant les conditions d'élaboration utilisées :

- Le nanocomposite élaboré à  $E_s = 130$  kJ/kg présente une structure majoritairement intercalée, plutôt ordonnée
- Le nanocomposite élaboré à  $E_s = 1260$  kJ/kg présente une structure majoritairement intercalée, plutôt désordonnée
- Le nanocomposite élaboré à  $E_s = 3150$  kJ/kg présente une structure majoritairement exfoliée

La caractérisation par spectroscopie Infrarouge, sensible également à l'état de structuration des nanocomposites, semble montrer que le rôle du tensioactif n'est pas affecté notablement par les conditions d'élaboration choisies.

Les propriétés thermiques varient très peu avec la fraction massique d'argile ajoutée, indépendamment des conditions de mélangeage. Toutefois, ces propriétés semblent globalement plus stables avec l'augmentation de l'énergie de mélangeage, c'est-à-dire à mesure que la microstructure est de plus en plus exfoliée. Les analyses ATG ont, par ailleurs, montré que les masses d'argile incorporées ne sont pas modifiées par les conditions d'élaboration. Elles ont aussi mis évidence une fraction massique d'argile de percolation proche de 2%, seuil qui semble diminuer légèrement quand l'énergie mécanique de mélangeage augmente.

Les essais de balayage en déformation à l'aide d'une machine de type DMTA ont montré que le module de conservation présente un plateau aux faibles déformations dont la valeur augmente avec l'ajout d'argile, pour les trois conditions d'élaboration. Elles ont aussi mis en évidence que la déformation limite qui sépare le domaine linéaire du domaine non-linéaire, diminue de manière linéaire avec la fraction d'argile et ce, semble-t-il, indépendamment des

conditions d'élaboration. Ce résultat suggère que lorsque l'énergie de mélangeage est suffisante pour obtenir des nanocomposites partiellement intercalés/exfoliés ou majoritairement exfoliés, elle n'a que peu d'influence sur les étendus des domaines linéaire et non linéaire de ces mélanges.

Par ailleurs, lorsqu'il est tracé en fonction de la fraction massique d'argile, le module de conservation plateau relatif, mesuré à 1Hz, met en évidence, pour les trois conditions d'élaboration, une fraction critique d'argile proche de 2%. Ce module est indépendant des conditions de mélangeage, pour des proportions de charges d'argile inférieure à 2% en masse. Au-delà de ce seuil de percolation, il croît avec l'augmentation de l'énergie mécanique d'élaboration, en particulier lorsque la proportion de charges de renfort est élevée. Ce dernier résultat peut s'expliquer par la création d'une surface de contact matrice/charge plus importante, conférant au nanocomposite une rigidité accrue.

Quelle que soit l'énergie mécanique de mélangeage fournie, le module de perte, quant à lui, est plus faible que le module de conservation, sur toute la plage de déformation d'analyse, indiquant que la proportion de viscosité est plus faible par rapport à celle de l'élasticité dans le comportement mécanique global des nanocomposites étudiés. Comme le module de conservation, le module de perte présente un plateau aux faibles déformations dont la valeur augmente avec l'ajout d'argile. Il affiche aussi un changement de pente aux faibles déformations et la déformation limite correspondant à ce changement de pente, décroît de façon linéaire avec le taux de charge, indépendamment des conditions d'élaboration. Cependant, pour les trois structures étudiées, cette déformation est systématiquement plus petite que la déformation critique du module de conservation, ce qui suggère que le module de perte est plus sensible que le module de conservation aux effets de non-linéarité de comportement.

Le module de perte plateau relatif, mesuré à 1Hz, en fonction de la fraction d'argile, pour les nanocomposites élaborés suivant les trois conditions de mélangeage, croît significativement avec l'augmentation de l'énergie mécanique, sur toute la plage de fractions massiques. Ce module s'avère beaucoup plus sensible que le module de conservation relatif à l'effet de structure du matériau, même aux faible taux de charges.

Pour les nanocomposites fortement chargés, c'est-à-dire présentant à priori un réseau de percolation, les modules  $E'$  et  $E''$  présentent une seconde rupture de pente à des déformations

plus élevées qui, toutefois, deviennent de plus en plus faibles à mesure que la fraction massique d'argile augmente. Le niveau de ces déformations semble dépendre des conditions de mélangeage.

Les essais de balayage en fréquence ont mis en évidence que l'augmentation du module de conservation relatif avec la fraction massique d'argile est indépendante de la fréquence de sollicitation, pour les trois conditions de mélangeage. Ces évolutions sont linéaires et affichent dans tous les cas étudiés, un changement de pente à une fraction volumique critique d'argile proche de 2%. La variation du module de perte relatif avec la fraction massique d'argile est linéaire mais dépend de la fréquence de sollicitation. Elle change aussi d'allure, indépendamment des trois conditions de mélangeage, à partir de la fraction de charge proche de 2%.

Les essais de balayage en température ont montré, pour les trois conditions d'élaboration considérées, que :

- le module de conservation augmente avec la fraction massique d'argile dans la zone vitreuse comme dans la zone caoutchoutique,
- la température de la transition vitreuse augmente avec le taux de charges ajoutées.

Nous avons observé, par ailleurs, que ces deux paramètres sont de plus en plus élevés à mesure que l'énergie de mélangeage est importante, c'est-à-dire pour les nanocomposites les mieux exfoliés. Ce résultat, en accord avec les résultats issus des analyses ATD, peut s'expliquer par la création d'une plus grande surface spécifique entre la matrice et les charges et par la réduction de mobilité des macromolécules de la matrice, avec l'augmentation du nombre de particules lamellaires.

Les essais de relaxation, effectués dans le domaine non linéaire, ont révélé que les contraintes appliquées aux nanocomposites relaxent puis se stabilisent à un niveau indépendant de l'énergie d'élaboration, pour des faibles proportions de particules de renforts d'argile. Au-delà d'une certaine limite d'argile ajoutée, interprétée comme un seuil de percolation, la valeur des contraintes de relaxation croît avec l'augmentation de l'énergie d'élaboration, en affichant une tendance claire vers une saturation. Le seuil de percolation identifié avec ces essais semble augmenter lorsque l'énergie de mélangeage diminue, c'est-à-dire pour les nanocomposites moins exfoliés, comme mis en évidence par les analyses thermiques.

## **Conclusion Générale – Perspectives**

Les nanocomposites suscitent l'intérêt des industriels et des scientifiques en raison de l'amélioration de leurs propriétés d'usage avec l'ajout d'une faible quantité de nanocharges de renfort, comparés à leurs homologues microcomposites. Les enjeux fondamentaux dans le domaine des nanocomposites est la maîtrise des mécanismes à l'origine du renforcement de ces matériaux.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites formés d'une matrice polyamide 12 chargée par des nanoparticules d'argile organiquement modifiée, à différentes fractions massiques. Pour contribuer à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les variations de ces propriétés, nous avons cherché à identifier les liens qui existent entre ces dernières et la structure du matériau. Nous avons aussi fait une analyse comparative entre les paramètres viscoélastiques de ces nanocomposites à l'état fondu et à l'état solide, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été fait dans la littérature pour tous les types de nanocomposites confondus.

Les analyses ont été menées dans un esprit d'une démarche « nano-macro » pour tenter de mieux comprendre les relations complexes entre la structure et les propriétés macroscopiques des nanocomposites étudiés.

Ce travail de recherche est divisé en deux grandes parties principales.

La première partie a porté sur l'étude des effets de la fraction massique des charges et du vieillissement sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques d'un nanocomposite à structure majoritairement intercalée. Cette structure dévoile toutefois l'existence de feuillets individualisés, mais aussi de quelques agrégats dont la taille et le nombre croissent avec l'augmentation de la fraction massique des nanoparticules de renfort. Ce type de structure est favorisé par le traitement chimique de l'argile par l'alkyl ammonium quaternaire, dont le rôle primordial qu'il tient dans l'intercalation et l'exfoliation des particules d'argile n'est pas altéré par la température d'élaboration de ces nanocomposites, soit 200°C.

Si l'ajout de nanoparticules d'argile ne modifie que légèrement la stabilité thermique de la matrice PA12, il améliore sensiblement ses propriétés viscoélastiques à l'état solide, mettant notamment en évidence l'effet renforçant des particules argileuses et le rôle dominant de l'élasticité dans le comportement mécanique global des nanocomposites étudiés. Les modules dynamiques relatifs augmentent avec la fraction d'argile mais de manière plus marquée à

l'état fondu qu'à l'état solide, en particulier aux faibles fréquences. Ces différences entre les résultats, à l'état fondu (Razafinimaro, 2006) et à l'état solide, peuvent s'expliquer par le fait qu'à l'état fondu, les non-linéarités liées aux interactions charge/charge et matrice/charge ainsi qu'à l'entrave de la mobilité des chaînes de polymère par les entités argileuses, sont plus manifestes qu'à l'état solide.

Un des résultats phare de ce travail est l'existence d'une fraction massique d'argile critique, ~2%, mis en évidence à la fois par la caractérisation thermique (température de début de dégradation mesurée par ATG) et par les caractérisations mécaniques dans le domaine linéaire (modules dynamiques mesurés par DMTA), mais aussi dans le domaine non linéaires (essais de relaxation). Cette valeur, attribuée à un réseau de percolation, est la même que celle observée déjà à l'état fondu (Aubry, et al., 2005) et déduite de caractérisations mécaniques macroscopiques à l'état solide (Aït Hocine, et al., 2008).

Le vieillissement naturel n'altère quasiment pas les propriétés thermiques des matériaux étudiés alors qu'il modifie fortement leurs propriétés viscoélastiques, en particulier dans le domaine non linéaire. La comparaison des résultats obtenus avant et après étuvage des matériaux, a révélé que, contrairement au cas du PA12, pour les nanocomposites chargés d'argile, la modification de ces propriétés semble être causée entièrement par la reprise en eau, même minime, lors du stockage.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'influence des conditions de mélangeage sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des nanocomposites.

Les analyses micro et nano-structurales ont montré que les nanocomposites présentent une structure majoritairement intercalée et ordonnée, intercalée et désordonnée, et majoritairement exfoliée, respectivement, pour les énergies de mélangeage de 130kJ/kg, 1260kJ/kg et 3150kJ/kg.

L'augmentation de l'énergie de mélangeage semble légèrement améliorer la stabilité thermique des matériaux. Les modules dynamiques relatifs s'avèrent peu dépendants des conditions de mélangeage, en dessous de seuil de percolation d'environ 2% en masse d'argile. Le module de perte relatif semble toutefois plus sensible à l'effet de la structure du matériau résultant, entre autres, du niveau de l'énergie de mélangeage. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que les mouvements relatifs des chaînes macromoléculaires du polymère,

sont plus faciles dans une structure exfoliée que dans une structure intercalée, étant entendu que l'augmentation de ces mouvements va de pair avec celle du caractère visqueux du matériau. Au-delà de ce seuil, l'augmentation de l'énergie mécanique d'élaboration conduit à une augmentation significative du module élastique, due à la création d'une surface de contact matrice/charge plus importante à mesure que l'énergie d'élaboration augmente, conférant ainsi au nanocomposite une rigidité accrue. Notons également que, pour les trois conditions de mélangeage et pour une fraction massique d'argile donnée, contrairement au module de conservation relatif, le module de perte relatif dépend de la fréquence de sollicitation, ce qui est typique du comportement d'un matériau viscoélastique.

La plupart des caractérisations, thermiques ou mécaniques, menées dans ce travail semble montrer que la fraction massique d'argile critique peut être légèrement diminuée quand l'énergie mécanique de mélangeage augmente.

Les essais de balayage en température ont montré, indépendamment des trois énergies de mélangeage, que le module de conservation et la température de transition vitreuse croissent avec l'augmentation de la fraction massique d'argile ajoutée. Toutefois, ces deux paramètres sont de plus en plus élevés à mesure que l'énergie de mélangeage est plus importante, c'est-à-dire pour les nanocomposites les mieux exfoliés. Ce résultat pourrait être lié au fait que l'augmentation du nombre de particules lamellaires induit une plus grande surface spécifique matrice/charge et une réduction de la mobilité des macromolécules de la matrice.

Le présent travail est basé exclusivement sur l'exploitation de tests expérimentaux, il serait donc intéressant, à court terme, de modéliser analytiquement les évolutions des phénomènes mis en évidence pour mieux les appréhender et prédire les propriétés d'usage des nanocomposites, sans passer par une lourde campagne expérimentale. Pour qu'elles soient robustes, ces modélisations doivent s'appuyer sur les aspects physiques du matériau.

Par ailleurs, les relations entre les propriétés rhéologiques à l'état fondu et les propriétés viscoélastiques à l'état solide des nanocomposites méritent, sans aucun doute, d'être davantage analysées.

A moyen terme, nous nous proposons d'étendre les investigations menées dans ce travail, à d'autres types de nanocomposites, en utilisant d'autres matrices et d'autres charges, et en y

intégrant dans notre réflexion la dimension applicative des matériaux, dans le respect de l'environnement.

Analyser l'influence de l'interphase sur l'évolution des propriétés des nanocomposites, en combinant les approches expérimentales et les modélisations analytiques et/ou numériques, constituerait un travail original.

A long terme, nous pourrions nous pencher sur l'analyse de l'endommagement, de la rupture et de la fatigue des nanocomposites à matrice thermoplastique.

## Bibliographie

**Agassant J.F. [et al.]** La mise en forme des matières plastiques [Livre]. - [s.l.] : Techniques & Documentation, 1996.

**Aït Hocine N., Médéric P. et Aubry T.** Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure [Revue] // Polymer Testing. - 2008. - 3 : Vol. 27. - pp. 330–339.

**Ajit R. [et al.]** Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite [Revue] // Polymer. - 2002. - 13 : Vol. 43. - pp. 3759-3766.

**Alexandre B. [et al.]** Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects [Revue] // Journal of Membrane Science. - 2009. - 1-2 : Vol. 328. - pp. 186–204.

**Alexandre M. [et al.]** Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers [Revue] // Macromolecular Rapid Communications. - 2001. - 8 : Vol. 22. - pp. 643-646.

**Alexandre M. et Dubois P.** Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials [Revue] // Materials Science and Engineering. - 2000. - 1–2 : Vol. 28. - pp. 1–63.

**Aubry T., Razafinimaro T. et Médéric P.** Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite [Revue] // Journal of Rheology. - 2005. - 2 : Vol. 49. - pp. 425-440.

**Awad W., Esawi A. et Ramadan A.** Fabrication and properties of nylon-6/layered silicate nanocomposites by melt blending [Conférence]. - Egypt : ASME 2008 2nd Multifunctional Nanocomposites and Nanomaterials International Conference, 2008.

**Barbas J.M., Machado A.V. et Covas J.A.** In-line near-infrared spectroscopy for the characterization of dispersion in polymer-clay nanocomposites [Revue] // Polymer Testing. - 2012. - 4 : Vol. 31. - pp. 527–536.

**Becker O., Varley R.J. et Simon G.P.** Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites [Revue] // European Polymer Journal. - 2004. - 1 : Vol. 40. - pp. 187-195.

**Bélanger C. et Labrecque B.** Groupe technologique sur les nanocomposites polymères – PNC-Tech <http://www.nrc-cnrc.gc.ca> [En ligne]. - 2006.

**Bergay F. et Lagaly G.** Clays, clay minerals, and clay science [Section du livre] // Developments in Clay Science. - [s.l.] : Elsevier, 2006.

**Boo W.J., Liu J. et Sue H.J.** Fracture behaviour of nanoplatelet reinforced polymer nanocomposites [Revue] // Materials Science and Technology. - 2006. - 7 : Vol. 22. - pp. 829-834.

**Bousmina M., Ait-Kadi A. et Faisant J.B.** Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data [Revue] // Journal of Rheology. - 1999. - 2 : Vol. 43. - pp. 415-434.

**Brown J.M., Curliss D. et Vaia R.A.** Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxy [Revue] // Chemistry of Materials. - 2000. - 11 : Vol. 12. - pp. 3376-3384.

**Caillère S., Henin S. et Rautureau M.** Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature [Livre]. - paris : Masson, 1982. - Vol. 9.

**Calderon J.U., Lennox B. et Kamal M.R.** Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays [Revue] // Applied Clay Science. - 2008. - 1-4 : Vol. 40. - pp. 90-98.

**Carrado K.A. et Xu L.** Situ synthesis of polymer – clay nanocomposites from silicate gels [Revue] // Chemistry of Materials. - 1998. - 5 : Vol. 10. - pp. 1440-1445.

**Chang J.H. et Park K.M.** Polyimide nanocomposites: comparison of their properties with precursor polymer nanocomposites [Revue] // Polymer Engineering & Science. - 2001. - 12 : Vol. 41. - pp. 2226–2230.

**Chaou S.** Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : approche expérimentale [Livre]. - Algérie : Université Ferhat Abbas - Sétif, 2010.

**Chavarria F. et Paul D.R.** Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. [Revue] // Polymer. - 2004. - 25 : Vol. 45. - pp. 8501–8515.

**Chen T.K., Tien Y.I. et Wei K.H.** Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites polymer [Revue] // Polymer. - 2000. - 4 : Vol. 41. - pp. 1345–1353.

**Chiu F.C. [et al.]** Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener [Revue] // Polymer. - 2005. - 25 : Vol. 46. - pp. 11600–11609.

**Cho J.W. et Paul D.R.** Nylon 6 nanocomposites by melt compounding [Revue] // Polymer. - 2001. - 3 : Vol. 42. - pp. 1083–1094.

**Choi M.H., Chung I.J. et Lee J.D.** Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation [Revue] // Chemistry of Materials. - 2000. - 10 : Vol. 12. - pp. 2977–2983.

**Cole K.C.** Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites [Revue] // Macromolecules. - 2008. - 3 : Vol. 41. - pp. 834–843.

**Coundoul F.** Caractérisations rhéologiques et mécaniques des nanocomposites PA12/C30B [Rapport]. - Brest : [s.n.], 2008.

**Dabrowski F. [et al.]** Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite [Revue] // European Polymer Journal. - 2000. - 2 : Vol. 36. - pp. 273–284.

**Damour A. et Salvétat D.** Notice et analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon (Vienne) [Revue] // Annales de Chimie et de Physique. - 1847. - Vol. 21. - pp. 376-383.

**Davis R.D., Gilman J.W. et VanderHart D.L.** Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier [Revue] // Polymer Degradation and Stability. - 2003. - 1 : Vol. 79. - pp. 111–121.

**Dennis H.R. [et al.]** Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites [Revue] // Polymer. - 2001. - 23 : Vol. 42. - pp. 9513-9522.

**Di Y. [et al.]** Nanocomposites by melt Intercalation based on polycaprolactone and organoclay [Revue] // Journal of Polymer Science: Part B. - 2003. - 7 : Vol. 41. - pp. 670-678.

**Eckel D.F. [et al.]** Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 2004. - 3 : Vol. 93. - pp. 1110–1117.

**ELF** Elf-Atochem, Rilsan® A: Step into the future, brochure [Rapport] / Elf Atochem SA. - 1997.

**Fornes T.D. [et al.]** Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties [Revue] // Polymer. - 2002. - 43 : Vol. 22. - pp. 5915–5933.

**Fornes T.D. [et al.]** Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight [Revue] // Polymer. - 2001. - 25 : Vol. 42. - pp. 9929-9940.

**Fornes T.D. et Paul D.R.** Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites [Revue] // Polymer. - 2003. - 14 : Vol. 44. - pp. 3945–3961.

**Fornes T.D. et Paul D.R.** Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6 [Revue] // Macromolecules. - 2004. - 20 : Vol. 37. - pp. 7698-7709.

**Fornes T.D., Hunter D.L. et Paul D.R.** Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified Clay : the role of alkyl tails on exfoliation [Revue] // Macromolecules. - 2004. - 5 : Vol. 37. - pp. 1793-1798.

**Fu X. et Qutbuddin S.** Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene [Revue] // Polymer. - 2001. - 2 : Vol. 42. - pp. 807-813.

**García-López D. [et al.]** Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion [Revue] // European Polymer Journal. - 2003. - 5 : Vol. 39. - pp. 945-950.

**Ghanbari A., Heuzey M.C. et Carreau P.J.** Morphology and properties of polymer/organoclay nanocomposites based on poly(ethylene terephthalate) and sulfopolyester blends [Revue] // Polymer International. - 2012. - 3 : Vol. 62. - pp. 439–448.

**Gherardi B.** Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique [Livre]. - [s.l.] : Université d'Orléans, 1998.

**Giannelis E.P.** Polymer layered silicate nanocomposites [Revue] // *Advanced Materials*. - 1996. - 1 : Vol. 8. - pp. 29–35.

**Gillham J. et Enns J.** On the cure and properties of thermosetting polymer using TPA [Revue] // *Trends in Polymer Science*. - 1994. - 12 : Vol. 2. - p. 406.

**Gilman J.W. [et al.]** Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. polypropylene and polystyrene nanocomposites [Revue] // *Chemistry of Materials*. - 2000. - 7 : Vol. 12. - pp. 1866–1873.

**Gloaguen J.M. et Lefebvre J.M.** Nanocomposites polymères / silicates en feuillets, pour en savoir plus [Revue] // *Techniques de l'Ingénieur*. - 2006.

**Gloaguen J.M. et Lefebvre J.M.** Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites [Revue] // *Polymer*. - 2001. - 13 : Vol. 42. - pp. 5841–5847.

**Guerin B.** Monographies des thermoplastiques : polyamides-monographs on thermoplastics [Revue] // *Techniques de l'Ingénieur*. - 1994. - Vol. 2. - p. A3360.

**Hambir S. [et al.]** PP/clay nanocomposites: a study of crystallization and dynamic mechanical behavior [Revue] // *Journal of Polymer Science: Part B*. - 2001. - 4 : Vol. 39. - pp. 446–450.

**Hao J., Yuan M. et Deng X.** Biodegradable and biocompatible nanocomposites of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with hydroxyapatite nanocrystals: thermal and mechanical properties [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2003. - 3 : Vol. 86. - pp. 676–683.

**Hibon S.** Elaboration de formulations polyuréthane / nanocharges minérales: influence des charges sur la synthèse des prépolymères [Rapport] : Thèse. - Lyon : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2006.

**Hoffmann B., Kressler J. et Stöppelmann G.** Synthesis and characterization of nanocomposites based on layered silicates and polyamide-12 [Revue] // *Polymeric Materials Science and Engineering*. - 2000. - Vol. 82. - pp. 629-636.

**Honga S.H. [et al.]** Polypyrrole–montmorillonite nanocomposites synthesized by emulsion polymerization [Revue] // *Current Applied Physics*. - 2001. - 6 : Vol. 1. - pp. 447–450.

**Hotta S. et Paul D.R.** Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays [Revue] // *Polymer*. - 2004. - 2 : Vol. 45. - pp. 7639–7654.

**Ijdo W.L., Kemnetz S. et Benderly D.** An infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay polymer nanocomposites [Revue] // *Polymer Engineering & Science*. - 2006. - 8 : Vol. 46. - pp. 1031–1039.

**Jang L.W., Kang C.M. et Lee D.C.** A new hybrid nanocomposite prepared by emulsion copolymerization of ABS in the presence of clay [Revue] // *Journal of Polymer Science: Part B*. - 2001. - 6 : Vol. 39. - pp. 719 - 727.

**Jenkins R. et Snyder R.** Introduction to x-ray powder diffraction [Livre]. - [s.l.] : Wiley Interscience, 2012.

**Ji X.L [et al.]** Tensile modulus of polymer nanocomposites [Revue] // *Polymer Engineering & Science*. - 2002. - 5 : Vol. 42. - pp. 983–993.

**Jimenez G. [et al.]** Structure and thermal/mechanical properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-clay blend [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1997. - 11 : Vol. 64. - pp. 2211–2220.

**Josh G.V. [et al.]** Montmorillonite intercalated with vitamin B1 as drug carrier [Revue] // *Applied Clay Science*. - 2009. - 4 : Vol. 45. - pp. 248–253.

**Kashiwagi T., Harris R.H. et Harris J.R.** Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites [Revue] // *Polymer*. - 2004. - 3 : Vol. 45. - pp. 881-891.

**Kawasumi M. [et al.]** Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids [Revue] // *Macromolecules*. - 1997. - 20 : Vol. 30. - pp. 6333-6338.

**Ke Y.C. et Stroeve P.** Polymer-layered silicate and silica nanocomposites [Livre]. - Amsterdam, The Netherlands : Elsevier, 2005.

**Kim Y. et White J.L.** Melt-intercalation nanocomposites with chlorinated polymers [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2003. - 6 : Vol. 90. - pp. 1581–1588.

**Kimball A. et Lovel D.** Transactions of the american society of mechanical engineers [Livre]. - 1926. - Vol. 48 : p. 479.

**Kojima Y. [et al.]** Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid [Revue] // Journal of Materials Research. - 1993. - 5 : Vol. 8. - pp. 1185-1189.

**Krawiec W. [et al.]** Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries [Revue] // Journal of Power Sources. - 1995. - 2 : Vol. 54. - pp. 310-315.

**Krishnamoorti R. et Yurekli K.** Rheology of polymer layered silicate nanocomposites [Revue] // Current Opinion in Colloid & Interface Science. - 2001. - 5-6 : Vol. 6. - pp. 464-470.

**Langfordy J.I. et Louer D.** Powder diffraction [Revue] // Reports on Progress in Physics. - 1996. - 2 : Vol. 59. - p. 131.

**Le Clerc C.** Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques [Livre]. - Paris : Ecole des Mines de Paris, 2006.

**Lee H.C., Lee T.W. et Lim Y.T.** Improved environmental stability in poly(p-phenylene vinylene)/layered silicate nanocomposite [Revue] // Applied Clay Science. - 2002. - 5-6 : Vol. 21. - pp. 287-293.

**Lee S.** Encyclopedia of chemical processing [Livre] / éd. Dekker Marcel. - 2005. - p. 799.

**Lee S.Y. et Kim S.J.** Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants [Revue] // Colloid and Interface Science. - 2002. - 2 : Vol. 248. - pp. 231-238.

**Lepoittevin B. [et al.]** Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties [Revue] // Polymer. - 2002. - 14 : Vol. 43. - pp. 4017-4023.

**Lertwimolnun W. et Vergnes B.** Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix [Revue] // Polymer. - 2005. - 10 : Vol. 46. - pp. 3462-3471.

**Liu T. [et al.]** Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites [Revue] // Polymer. - 2001. - 12 : Vol. 44. - pp. 3529–3535.

**Liu T.X [et al.]** Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites [Revue] // Composites Science and Technology. - 2003. - 3–4 : Vol. 63. - pp. 331-337.

**Liu X. et Wu Q.** PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation [Revue] // Polymer. - 2001. - 25 : Vol. 42. - pp. 10013-10019.

**Loo L.S et Gleason K.K.** Fourier transform infrared investigation of the deformation behavior of montmorillonite in nylon-6/nanoclay nanocomposite [Revue] // Macromolecules. - 2003. - 8 : Vol. 36. - pp. 2587–2590.

**Macosko C. et Starita J.M** New rheometer is put to the test [Revue] // SPE Journal. - 1971. - 11 : Vol. 27. - pp. 38-42.

**Masenelli-Varlot K. [et al.]** Mechanical properties of clay-reinforced polyamide [Revue] // Journal of Polymer. - 2002. - 3 : Vol. 40. - pp. 272–283.

**McNally T. [et al.]** Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending [Revue] // Polymer. - 2003. - 8 : Vol. 44. - pp. 2761–2772.

**Médéric P. [et al.]** Rheological and structural investigation of layered silicate nanocomposites based on polyamide or polyethylene : influence of processing conditions and volume fraction effects [Revue] // Macromolecular Symposia. - 2005. - 1 : Vol. 75-84. - p. 221.

**Médéric P., Aubry T. et Razafinimaro T.** Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites [Revue] // International Polymer Processing. - 2009. - 3 : Vol. 24. - pp. 261-266.

**Médéric P., Razafinimaro T. et Aubry T.** Influence of melt-blending conditions on structural, rheological and interfacial properties of polyamide-12 Layered silicate nanocomposites [Revue] // Polymer Engineering & Science. - 2006. - 8 : Vol. 46. - pp. 986–994.

**Meng X. [et al.]** Morphology evolutions of organically modified montmorillonite/polyamide 12 nanocomposites. [Revue] // *Polymer*. - 2007. - 9 : Vol. 48. - pp. 2508–2519.

**Messersmith P.B. et Giannelis E.P.** Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of (epsilon)-caprolactone in layered silicates [Revue] // *Chemistry of Materials*. - 1993. - 8 : Vol. 5. - pp. 1064–1066.

**Miller M.L.** The structure of polymers [Livre] / éd. Reinhold. - New York : [s.n.], 1966.

**Mishra S., Sonawane S.S. et Shimpi N.G.** Influence of organo-montmorillonite on mechanical and rheological properties [Revue] // *Applied Clay Science*. - 2009. - 2 : Vol. 46. - pp. 222–225.

**Morgan A.B. et Gilman J.W.** Characterisation of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2003. - 8 : Vol. 87. - pp. 1329–1338.

**Murayama T.** Material, dynamic mechanical analysis of polymeric [Livre] / éd. Company Elsevier Scientific Publishing. - 1978.

**Nama P.H. [et al.]** A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites [Revue] // *Polymer*. - 2001. - 23 : Vol. 42. - pp. 9633–9640.

**Nijenhuis T.** Rheology [Livre]. - [s.l.] : Springer US, 1980. - 1 : p. 263.

**Ogata N., Kawakage S. et Ogihara T.** Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1997. - 3 : Vol. 66. - pp. 573–581.

**Okamoto K., Ray S.S. et Okamoto M.** New Poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. II. Effect of organically modified silicates on structure, properties, melt rheology and biodegradability [Revue] // *Journal of Polymer Science*. - 2003. - Vol. 41. - pp. 3160-3172.

**Okamoto M. [et al.]** Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization *Polymer* [Revue] // *Polymer Communication*. - 2000. - 10 : Vol. 41. - pp. 3887-3890.

**Okamoto M.** Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology [Revue] // *Materials Science and Technology*. - 2006. - 7 : Vol. 22. - pp. 756-779.

**Park H.M., Li X. et Zhu C.** Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids [Revue] // *Macromolecular Materials and Engineering*. - 2002. - 8 : Vol. 287. - pp. 553–558.

**Pegoretti A. [et al.]** Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties [Revue] // *Polymer*. - 2004. - 8 : Vol. 45. - pp. 2751–2759.

**Phang I.Y. [et al.]** Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding [Revue] // *Polymer International*. - 2005. - 2 : Vol. 54. - pp. 456–464.

**Pu Z. et Mark J.E.** Effects of dispersion and aggregation of silica in the reinforcement of poly(methyl acrylate) elastomers [Revue] // *Chemistry of Materials*. - 1997. - 11 : Vol. 9. - pp. 2442–2447.

**Rafiq R. [et al.]** Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene [Revue] // *Carbon*. - 2010. - 15 : Vol. 48. - pp. 4309 – 4314.

**Rautureau M., Hénin S. et Caillère S.** *Minéralogie des argiles* [Livre]. - [s.l.] : Masson, 1982. - Vol. 2.

**Ray S.S. et Okamoto M.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing [Revue] // *Progress in Polymer Science*. - 2003. - 11 : Vol. 28. - pp. 1539–1641.

**Razafinimaro T.** Étude des relations structure-propriétés rhéologiques et mécaniques de nanocomposites polyamide12/argile organophile : effet de la fraction volumique et des conditions de mélangeage [Livre]. - [s.l.] : Université de Bretagne Occidentale, 2006.

**Read B.E. et Dean G.D.** *The determination of dynamic properties of polymers and composites* [Livre]. - New York : John Wiley & Sons, 1978.

**Reichert P. [et al.]** Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12 [Revue] // Acta Polymer. - 1998. - 9 : Vol. 49. - pp. 116-123.

**Reichert P. [et al.]** Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification [Revue] // Macromolecular Materials and Engineering. - 2000. - 1 : Vol. 275. - pp. 8–17.

**Rong M.Z., Zhang M.Q. et Pan S.L.** Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites [Revue] // Polymer International. - 2004. - 2 : Vol. 53. - pp. 176-183.

**Samakande A., Juodaityte J.J. et Sand R.D.** Novel cationic RAFT-mediated polystyrene/clay nanocomposites: synthesis, characterization and thermal stability [Revue] // Macromolecular Materials and Engineering. - 2008. - 5 : Vol. 293. - pp. 428–437.

**Samyn F. [et al.]** Characterisation of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites [Revue] // European Polymer Journal. - 2008. - 6 : Vol. 44. - pp. 1631–1641.

**Shah A. P. [et al.]** Moisture diffusion through vinyl ester nanocomposites made with montmorillonite clay [Revue] // Polymer Engineering. - 2002. - 9 : Vol. 42. - pp. 1852–1863.

**Shah R.K. et Paul D.R.** Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process. [Revue] // Polymer. - 2004. - 9 : Vol. 45. - pp. 2991–3000.

**Shelley J.S, Mather P.T et DeVries K.L.** Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites [Revue] // Polymer. - 2001. - 13 : Vol. 42. - pp. 5849-5858.

**Solomon M.J [et al.]** Rheology of polypropylene/clay hybrid materials [Revue] // Macromolecules . - 2001. - 6 : Vol. 34 . - pp. 1864-1872.

**Sur G.S [et al.]** Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites [Revue] // Polymer. - 2001. - 24 : Vol. 42. - pp. 9783-9789.

**Sylvain B.** Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu [Livres]. - [s.l.] : Thèse INSA de Lyon, 2004.

**Takayanagi M, Vemura S. et Minami S.** Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer [Revue] // Journal of Polymer Science: Part C. - 1964. - 1 : Vol. 5. - pp. 113-122.

**Tang Y. [et al.]** Preparation of poly(propylene)/clay layered nanocomposites by melt intercalation from pristine montmorillonite (MMT)", Polymers Advanced Technologies [Revue] // Polymers for Advanced Technologies. - 2003. - 10 : Vol. 14. - pp. 733–737.

**Tannenbaum R. [et al.]** FTIR Characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices [Revue] // Journal of Physical Chemistry: Part B. - 2006. - 5 : Vol. 110. - pp. 2227–2232.

**Uddin A.J. [et al.]** Outstanding reinforcing effect of highly oriented chitin whiskers in PVA nanocomposites [Revue] // Carbohydrate Polymers. - 2012. - 1 : Vol. 87. - pp. 799–805.

**Uhl F.M [et al.]** Polymer films possessing nanoreinforcements via organically modified layered silicate [Revue] // Chemistry of Materials. - 2004. - 6 : Vol. 16. - pp. 1135–1142.

**Usukia A., Kojimaa Y. et Kawa M.** Synthesis of nylon 6-clay hybrid [Revue] // Journal of Materials Research. - 1993. - 5 : Vol. 8. - pp. 1179-1184.

**Utracki L.A et Lyngaae-Jørgensen J.** Dynamic melt flow of nanocomposites based on poly- $\epsilon$ -caprolactam [Revue] // Rheologica Acta. - 2002. - 5 : Vol. 41. - pp. 394-407.

**Vaia R.A. [et al.]** Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite [Revue] // Journal of Polymer Science: Part B. - 1997. - 1 : Vol. 35. - pp. 59–67.

**Vaia R.A. et Giannelis E.P.** Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment [Revue] // Macromolecules. - 1997. - 25 : Vol. 30. - pp. 8000-8009.

**VanderHart D.L., Asano A. et Gilman J.W.** NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites [Revue] // Macromolecules. - 2001. - 12 : Vol. 34. - pp. 3819–3822.

**Vlasveld D.P.N., Bersee H.E.N . et Picken S.J .** Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength [Revue] // Polymer. - 23 : Vol. 46. - pp. 10269–10278.

**Wagener R. et Reisinger T.J.G.** A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites [Revue] // Polymer. - 2003. - 24 : Vol. 44. - pp. 7513-7518.

**Walters K.** Rheometry [Livre]. - London : Chapman and Hall, 1975.

**Wan C. [et al.]** Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites [Revue] // Polymer Testing. - 2003. - 4 : Vol. 22. - pp. 453-461.

**Wang Z. et Pinnavaia T.J.** Hybrid organic–inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer [Revue] // Chemistry of Materials. - 1998. - 7 : Vol. 10. - pp. 1820–1826.

**Wu Y.P. [et al.]** Structure of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (CNBR)–clay nanocomposites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 2001. - 11 : Vol. 82. - pp. 2842–2848.

**Xi Y. [et al.]** Modification of wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant [Revue] // Langmuir. - 2005. - 19 : Vol. 21. - pp. 8675–8680.

**Xie W. [et al.]** Thermal characterization of organically modified montmorillonite [Revue] // Thermochemica Acta. - 2001. - 367-368 : Vol. 8. - pp. 339-350.

**Xinyu H., Lewis S. et Brinttain W.J.** Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers [Revue] // Macromolecules. - 2000. - 6 : Vol. 33. - pp. 2000-2004.

**Xu B. [et al.]** Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: effects of clay layers [Revue] // Polymer. - 2006. - 8 : Vol. 47. - pp. 2904–2910.

**Xu S. et Boyd S.A.** Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling silicates [Revue] // Langmuir. - 1995. - 7 : Vol. 11. - pp. 2508-2514.

**Yan L., Roth C.B. et Low P.F.** Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water [Revue] // Langmuir. - 1996. - 18 : Vol. 12. - pp. 4421-4429.

**Yang F. et Y. Ou Z. Yu** Polyamide 6 / silica nanocomposites prepared by in-situ polymerization [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 1998. - 2 : Vol. 69. - pp. 355–361.

**Yoo Y., Spencer M.W. et Paul D.R.** Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 [Revue] // Polymer. - 2010. - 1 : Vol. 52. - pp. 180–190.

**Yu Z.Z. [et al.]** Mechanical and dynamic mechanical properties of nylon 66/montmorillonite [Revue] // Polymer International. - 2004. - 8 : Vol. 53. - pp. 1093-1098.

**Zaidi L. [et al.]** Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/cloisite 30B nanocomposites [Revue] // Journal of Applied Polymer Science. - 2010. - 3 : Vol. 116. - pp. 1357-1365.

**Zhang X., Lin G. et Yang J.** Synthesis, rheology and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite [Revue] // Journal of Polymer Science: Part B. - 2006. - 15 : Vol. 44. - pp. 2161–2172.

**Zhanga G., Shichia T. et Takagi K.** PET-clay hybrids with improved tensile strength [Revue] // Materials Letters. - 2003. - 12 : Vol. 57. - p. 1858.

**Zhoua L. [et al.]** Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants [Revue] // Journal of Colloid and Interface Science. - 2009. - 1 : Vol. 332. - pp. 16–21.

## Analyse des propriétés physiques et mécaniques des nanocomposites Polyamide 12 / Cloisite<sup>®</sup> 30B en lien avec leurs nanostructures

### Résumé

Les nanocomposites suscitent un intérêt croissant depuis leur développement dans les années 90 par Toyota. Par conséquent, l'amélioration des propriétés de ce type de matériaux est un enjeu fort tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. Cette amélioration peut passer par un choix pertinent des charges renforçantes ajoutées à la matrice notamment en ce qui concerne le type, la géométrie, la proportion et le traitement de ces charges. L'optimisation des paramètres d'élaboration du mélange y joue aussi un rôle important.

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'identification et à la compréhension des mécanismes à l'origine du renforcement des matrices thermoplastiques par des nanocharges. Cet aspect est abordé à travers l'étude des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites formés d'une matrice Polyamide 12 (PA12) chargées par des nanoparticules d'argile organiquement modifiée. Plus précisément, nous avons analysé les effets de la fraction massique des charges et du vieillissement naturel sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques de ces nanocomposites. L'influence des conditions de mélangeage sur ces propriétés ont aussi été examinées. Nous avons particulièrement mis l'accent sur l'identification des liens qui existent entre les propriétés macroscopiques et la structure des nanocomposites. Nous avons aussi fait une étude comparative des propriétés viscoélastiques de ces matériaux à l'état fondu et à l'état solide, ce qui représente une des originalités forte de ce travail.

**Mots Clefs :** Nanocomposites, Polyamide 12, Cloisite<sup>®</sup> 30B, propriétés physiques, propriétés mécaniques, DMTA

### Résumé en anglais

Nanocomposites are interestingly growing since their development in the 1990s by Toyota Company. Therefore, improving the properties of such materials is a major issue from fundamental and industrial point of view. This improvement can pass through a relevant choice of reinforcing loads added to the matrix particularly regarding the type, geometry, the proportion, and the treatment of these fillers. The processing parameters of the mixture play also a key role.

The objective of this work is to contribute to the identification and understanding of the mechanisms at the origin of the reinforcing thermoplastic matrices by nanofillers. This aspect presented through the study of the thermal and mechanical properties of nanocomposites formed by a polyamide 12 matrix (PA12) filled with organically modified clay nanoparticles. More specifically, we analysed the effects of the filler mass fraction and environmental aging on structural, thermal and mechanical properties of these nanocomposites. The mixing conditions on these properties were also examined. A particular attention has been paid to the study of relationships between the macroscopic properties and the structure of nanocomposites. Viscoelastic properties of these materials in both melt and solid states were compared, which represents one of the originalities of this work.

**Keywords:** Nanocomposites, Polyamide 12, Cloisite<sup>®</sup> 30B, physical properties, mechanical properties, DMTA