

**Etude de nanocomposites basés sur des alliages
PLA/PA11**
Damien Rasselet

► **To cite this version:**

Damien Rasselet. Etude de nanocomposites basés sur des alliages PLA/PA11. Polymères. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2019. Français. NNT : 2019EMAL0001 . tel-02273904

HAL Id: tel-02273904

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02273904>

Submitted on 29 Aug 2019

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D'IMT MINES ALÈS

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA)

Étude de nanocomposites basés sur des alliages PLA/PA11

Présentée par Damien RASSELET

Le 10 janvier 2019

Sous la direction de José-Marie LOPEZ-CUESTA

Devant le jury composé de

Stéphane BRUZAUD, Professeur, Université de Bretagne-Sud

Jean-Yves CHARMEAU, Professeur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Maria Lluïsa MASPOCH, Professeur, Université Polytechnique de Catalogne

José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, IMT Mines Alès

Anne-Sophie CARO-BRETELLE, Maître assistant, IMT Mines Alès

Aurélië TAGUET, Maître assistant, IMT Mines Alès

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Examinatrice

Examinatrice

La clef de toutes les sciences est sans contredit le point d'interrogation ; nous devons la plupart des grandes découvertes au "Comment ?", et la sagesse dans la vie consiste peut-être à se demander à tout propos "Pourquoi ?".

Honoré de Balzac

Savoir s'étonner à propos est le premier pas fait sur la route de la découverte.

Louis Pasteur

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du pôle « Matériaux Polymères Avancés » du Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA), sous la responsabilité du Pr. Anne Bergeret. Je tiens à la remercier de m'avoir accueilli dans ce pôle de recherche, dont la pluridisciplinarité des activités de qualité, dans lesquelles ma thèse s'inscrivait, se révèle très intéressante. Celles-ci vont en effet de la formulation de matériaux polymères et la conception de composites, issus de ressources renouvelables ou non, jusqu'à l'étude de leur cycle de vie et leur application finale, en passant par le développement de systèmes retardateurs de flamme et la caractérisation des propriétés de ces matériaux.

Je tiens en premier lieu à adresser ma profonde gratitude au Pr. José-Marie Lopez-Cuesta, et cela à double titre. Je le remercie tout d'abord en tant que directeur du C2MA de m'avoir accueilli dans ce laboratoire pour mener ces travaux de recherche. Puis, je tiens à le remercier grandement en tant que directeur de thèse, pour sa disponibilité et son implication tout au long de ces trois années de thèse, malgré son planning chargé avec ses multiples imprévus. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir cru en mes capacités et de m'avoir redonné confiance en moi dans les moments difficiles, ainsi que de m'avoir aiguillé et aidé à réorienter mes recherches quand cela était nécessaire, grâce à son encadrement sans faille. Enfin, son bagage scientifique de qualité ainsi que ses conseils avisés m'ont permis de mener à terme ce projet dans les meilleures conditions.

En second lieu, je remercie chaleureusement Madame Maria Lluisa MasPOCH, Professeure à l'Université Polytechnique de Catalogne, et Monsieur Jean-Yves Charneau, Professeur à l'INSA de Lyon, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Merci également à Monsieur Stéphane Bruzard, Professeur à l'Université de Bretagne-Sud, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je souhaiterais aussi adresser mes remerciements à mes encadrantes de thèse, Mesdames Anne-Sophie Caro-Bretelle et Aurélie Taguet. Tout en étant complémentaires, vous avez, chacune dans votre spécialité et à votre manière, su m'accompagner dans l'interprétation et la mise en valeur de mes résultats, en trouvant les mots justes pour ajuster mes communications orales, mes publications et bien entendu le présent manuscrit de thèse avec l'appui de José, jusque dans les derniers instants. À cela s'ajoute les innombrables discussions que nous avons pu tenir ensemble au cours des réunions de suivi et en dehors, à l'oral comme à l'écrit. Celles-ci furent très enrichissantes pour ma culture scientifique, mais également essentielles pour assurer l'organisation de ma thèse et en perfectionner la qualité scientifique dans un grand souci de rigueur et d'excellence.

Merci enfin pour votre implication dans certains de mes essais, de rhéologie et de microscopie plus particulièrement, qui a constitué une aide précieuse.

Je tiens à saluer les enseignants-chercheurs et les personnels techniques, qui ont pu me porter assistance de manière très pratique dans mes expérimentations et sans qui rien n'aurait été possible. Je mentionnerai notamment Benjamin Gallard et Sylvain Buonomo pour les machines de plasturgie, Alain Diaz et Jean-Claude Roux pour la préparation des échantillons au MEB et leurs observations, Loïc Dumazert pour les caractérisations thermiques et de comportement au feu, Arnaud Regazzi pour les impressions par FDM, Romain Ravel pour les mesures d'angle de contact, et Gwenn Le Saout pour les caractérisations en DRX.

Je les remercie également pour leur sympathie lors de nos discussions autour du café (ou d'un thé pour moi !) matinal. Solange Madec et Robert Lorquet ont enfin été bien utiles en matière de gestion administrative et comptable, tout au long de mes trois années de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi bien évidemment à mes collègues doctorant(e)s, qu'ils soient à présent docteur – Pierre-Baptiste, Marie, Magalie, Alexandra, William, Benjamin – ou bien en voie de l'être : Léa, Julien, Rachel, Romain, Angélique, Gisèle, Haithem et Ahmed pour les plus anciens, puis Valentin, Léa L., Kubra, Youssef et Mathieu arrivés plus récemment. Chacun(e), vous contribuez à votre manière à ce qu'il y ait une bonne ambiance et convivialité, qui a rendue agréable mon séjour à Alès, aussi bien dans la vie au labo qu'à l'extérieur. Je n'oublierai pas ainsi les innombrables sessions sportives de badminton et de cardio, les différentes sorties avec l'ATHEMA ou non, et les soirées chez les uns et les autres auxquelles vous m'avez invité. J'en garderai encore pour un bon moment dans ma tête de très bons souvenirs, qui avec l'ensemble des discussions que nous avons partagées et qui ont animées tous ces moments de vie, ont contribué à mon intégration dans la joie et la bonne humeur. Je vous remercie pour tout cela et de m'avoir accompagné dans mon évolution personnelle.

Je tiens à présent à dédier un merci tout particulier à Axel Tramaux, qui fut mon compagnon d'aventure pendant mes deux premières années de thèse. Tu représentes pour moi ma plus belle rencontre d'amitié, qui perdure et se maintient sans faille depuis ton départ du labo. Merci à toi pour toutes les sorties (randonnées, vélo), les longues soirées de discussion et de jeux (vidéo ou classiques), et les conversations variées, souvent portées sur ta passion pour les sciences, que nous avons eu ensemble.

J'adresse enfin un merci des plus sincères à ma famille, qui doit être fière de moi : à mes parents pour leur soutien en fin de thèse et pour avoir toujours su me comprendre dans mes choix, qui m'ont mené là où j'en suis aujourd'hui, ainsi qu'à mes frères, qui égayent ma vie.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures.....	vii
Table des tableaux.....	xiii
Liste des abréviations et symboles.....	xv
Introduction générale	1
Chapitre 1	
Étude bibliographique	7
I. Mélanges de polymères : généralités	9
I.1. Introduction	9
I.2. Morphologie	9
<i>I.2.1. Types de morphologie</i>	<i>9</i>
<i>I.2.2. Phénomènes mis en jeu lors de la formation de la morphologie</i>	<i>11</i>
I.3. Compatibilisation	18
<i>I.3.1. Concepts fondamentaux</i>	<i>18</i>
<i>I.3.2. Types de compatibilisation.....</i>	<i>19</i>
II. État de l'art sur le PLA, le PA11 et leurs mélanges.....	23
II.1. PLA	23
<i>II.1.1. Synthèse</i>	<i>23</i>
<i>II.1.2. Propriétés</i>	<i>25</i>
<i>II.1.3. Mise en œuvre de nanocomposites.....</i>	<i>28</i>
<i>II.1.4. Ignifugation.....</i>	<i>30</i>
II.2. PA11.....	32
<i>II.2.1. Synthèse</i>	<i>33</i>
<i>II.2.2. Propriétés</i>	<i>34</i>
<i>II.2.3. Ignifugation.....</i>	<i>38</i>
II.3. Mélanges et composites PLA/PA11	39
<i>II.3.1. Mélanges polyesters/polyamides à base de PLA ou de PA11</i>	<i>39</i>
<i>II.3.2. Stratégies de compatibilisation et propriétés attendues</i>	<i>43</i>
<i>II.3.3. Incorporation de charges fonctionnelles et ignifugation</i>	<i>52</i>

III. Dispersion de nanocharges dans les mélanges de polymères	56
III.1. Introduction	56
III.1.1. Généralités sur les charges et nanoparticules minérales.....	56
III.1.2. Phyllosilicates.....	57
III.1.3. Silice	59
III.2. Effet des charges sur les propriétés des mélanges de polymères.....	60
III.2.1. Effets sur la morphologie	61
III.2.2. Effets sur le comportement rhéologique.....	64
III.2.3. Effets sur les propriétés mécaniques.....	69
III.2.4. Effets sur le comportement au feu.....	73
III.3. Localisation des charges dans le mélange	78
III.3.1. Prédiction thermodynamique : le paramètre de mouillabilité.....	79
III.3.2. Influence des paramètres cinétiques.....	81
III.3.3. Influence des caractéristiques des charges.....	84
IV. Conclusion	87
Chapitre 2	
Matériaux et méthodes.....	91
I. Matériaux	93
I.1. Polymères	93
I.2. Charges	93
I.2.1. Nanoparticules.....	93
I.2.2. Retardateurs de flamme	95
I.3. Compatibilisant.....	96
II. Élaboration des formulations	97
II.1. Extrusion	97
II.1.1. Mélanges et nanocomposites à base de silice	97
II.1.2. Mélanges compatibilisés avec le Joncryl.....	98
II.1.3. Mélanges nanocomposites compatibilisés avec le Joncryl.....	99
II.2. Injection	100

II.3. Fabrication additive	102
II.3.1. Généralités	102
II.3.2. Conditions de préparation des échantillons.....	107
III. Techniques de caractérisation	108
III.1. Propriétés morphologique et structurales	108
III.1.1. Microscopie électronique à balayage	108
III.1.2. Dissolution/extraction sélective et granulométrie par diffraction laser	108
III.1.3. Angle de contact	109
III.1.4. Spectroscopie infrarouge	110
III.1.5. Diffraction des rayons X	114
III.2. Propriétés thermiques et comportement au feu	114
III.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage.....	114
III.2.2. Analyse thermogravimétrique	115
III.2.3. Microcalorimétrie de combustion	116
III.2.4. Cône calorimètre	117
III.3. Propriétés rhéologiques et mécaniques.....	118
III.3.1. Mesures rhéologiques	118
III.3.2. Essais mécaniques en traction	120
Chapitre 3	
Incorporation de nanoparticules de silice dans le mélange d'étude	121
I. Caractérisation du mélange d'étude	123
I.1. Morphologie	124
I.2. Propriétés thermiques	126
I.3. Propriétés rhéologiques	129
I.4. Propriétés mécaniques	130
II. Dispersion de nanoparticules de silice dans le mélange d'étude	132
II.1. Localisation théorique des nanoparticules.....	133
II.2. Localisation expérimentale des nanoparticules et morphologies obtenues.....	136
II.3. Comportement rhéologique des nanocomposites.....	143
II.3.1. Rhéométrie en cisaillement oscillatoire	143
II.3.2. Observations MEB après l'essai de rhéologie (balayage en fréquence)	150

II.4. Propriétés mécaniques des nanocomposites	154
III. Évaluation du nombre capillaire	155
IV. Conclusion	157
Chapitre 4	
Compatibilisation réactive du mélange d'étude avec un époxyde multifonctionnel	159
I. Choix du compatibilisant	161
I.1. État de l'art sur le Joncryl	161
I.2. Réactivité du Joncryl avec les polymères étudiés.....	165
I.3. Effets du Joncryl sur les propriétés des polymères étudiés	169
<i>I.3.1. Propriétés thermiques.....</i>	<i>169</i>
<i>I.3.2. Propriétés rhéologiques</i>	<i>174</i>
II. Mise en œuvre des mélanges compatibilisés	176
III. Effets du Joncryl sur les propriétés du mélange	181
<i>III.1. Propriétés thermiques.....</i>	<i>181</i>
<i>III.2. Propriétés rhéologiques.....</i>	<i>183</i>
<i>III.3. Propriétés mécaniques.....</i>	<i>185</i>
IV. Préparation et caractérisation d'échantillons par fabrication additive.....	189
IV.1. Morphologie des filaments préparés	189
IV.2. Propriétés mécaniques.....	192
<i>IV.2.1. Résultats en traction.....</i>	<i>192</i>
<i>IV.2.2. Morphologie des éprouvettes préparées par FDM.....</i>	<i>194</i>
<i>IV.2.3. Détermination de la porosité des éprouvettes préparées par FDM</i>	<i>199</i>
V. Conclusion	201
Chapitre 5	
Impact de nanoparticules de phyllosilicates ou de silice sur le comportement au feu et sur les propriétés thermiques et mécaniques du mélange compatibilisé	203
I. Introduction.....	205
II. Nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice.....	206
II.1. Morphologie	206

II.2. Propriétés thermiques	209
<i>II.2.1. Analyse thermogravimétrique</i>	209
<i>II.2.2. Microcalorimétrie de combustion</i>	212
II.3. Comportement au feu	214
<i>II.3.1. Cône calorimètre</i>	214
<i>II.3.2. Analyse des résidus</i>	217
III. Nanocomposites ignifugés par combinaison de nanoparticules de phyllosilicates avec des systèmes retardateurs de flamme	223
III.1. Morphologie	223
III.2. Propriétés thermiques	225
III.3. Comportement au feu	226
<i>III.3.1. Cône calorimètre</i>	226
<i>III.3.2. Analyse des résidus</i>	230
III.4. Propriétés mécaniques	235
IV. Conclusion	237
Conclusion générale et perspectives	241
Valorisation scientifique	247
Références bibliographiques	249
Annexes	267

Table des figures

Figure 1 : Différentes morphologies pour des mélanges immiscibles de polymères (adapté de [10]) : dispersion nodulaire (a), dispersion fibrillaire (b), structure lamellaire (c), double émulsion (d) et morphologie co-continue (e).....	10
Figure 2 : (a) Évolution de la morphologie d'un mélange de polymère en fonction de sa composition ; (b) Schéma d'une structure co-continue [11]	11
Figure 3 : Mécanisme initial de formation de la morphologie dans les mélanges de polymères, proposé par Scott et Macosko [13].....	12
Figure 4 : Mécanisme de rupture sous cisaillement simple d'une goutte newtonienne suspendue dans un autre fluide	13
Figure 5 : Courbe de Grace décrivant l'évolution du nombre capillaire critique (Ca_{crit}) en fonction du rapport de viscosité (μ) [16]	14
Figure 6 : (a) Courbe maîtresse du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour des mélanges de polymères réalisés par extrusion bi-vis ; (b) Comparaison des courbes maîtresses obtenues pour des mélanges viscoélastiques et des fluides newtoniens [17]	15
Figure 7 : Mécanisme de coalescence de deux gouttes suspendues dans une matrice (cas de fluides newtoniens) [20]	17
Figure 8 : Schéma représentant la configuration de copolymères à l'interface d'un mélange de polymères [12] : copolymère dibloc (a), copolymère tribloc (b), copolymère à greffage simple (c), copolymère à greffage multiple (d).....	19
Figure 9 : Schéma de principe de l'action d'un agent compatibilisant de type copolymère à blocs, se plaçant à l'interface d'un mélange de polymères [20].....	20
Figure 10 : Types de structures des copolymères formés par compatibilisation réactive (a) et groupes réactifs mis en jeu (b)	21
Figure 11 : Réactions d'interchange possibles entre polyesters et polyamides [12]	22
Figure 12 : Stéréo-isomères (a) de l'acide lactique, (b) du lactide, (c) du PLA.....	23
Figure 13 : Voies de synthèse du PLA [31].....	24
Figure 14 : Production de l'acide amino-11-undécanoïque	33
Figure 15 : Synthèse du PA11 par auto-condensation de l'acide amino-11-undécanoïque	33
Figure 16 : Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11 : Parallèle (a), Antiparallèle (b).....	34
Figure 17 : (a) Observation des sphérolites du PA 11 en lumière polarisée avec polariseur et analyseur croisé [89] ; (b) Organisation des chaînes de PA11 dans les sphérolites	35
Figure 18 : Évolution de la viscosité d'un PA11 mesurée par rhéométrie plan-plan en fonction du temps et (a) de la température, (b) de la quantité d'eau résiduelle à 230°C [103]	37
Figure 19 : Réaction d'aminolyse entre le PLA et le PA11.....	45

Figure 20 : Images MEB et schémas des mélanges PLA/PA11 55/45 avec 6 phr d'EGMA-g-AS : (a, a') = séquence (I), (b, b') = séquence (III), (c, c') = séquence (II)	47
Figure 21 : Évolution de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence angulaire à 190°C de mélanges PLA/PA11 80/20 avec différentes quantités de Joncryl et (c) spectres de relaxation de ces mélanges.....	48
Figure 22 : Schéma d'une goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide, satisfaisant l'équation de Young.....	49
Figure 23 : Mécanisme du procédé de renforcement dans le système PLA/EMA/PA11	50
Figure 24 : Mécanismes influant sur la forme des phases dispersées de PA11 dans le mélange PLA/PA11 54	
Figure 25 : Schéma décrivant la différence entre interphase et interface.....	56
Figure 26 : Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite [176]	57
Figure 27 : Structure de la sépiolite	58
Figure 28 : Réaction de synthèse de la silice de précipitation	59
Figure 29 : Réaction de synthèse de la silice pyrogénée	59
Figure 30 : Fonctionnalisation des groupements silanols de surface par des silanes.....	60
Figure 31 : Schéma de principe de l'effet Pickering empêchant la coalescence des gouttes de PA dans un mélange PA/EA 10/90 [194]	61
Figure 32 : Évolution de la taille moyenne de nodules de PA6 dispersés dans une matrice de LLDPE en fonction de la fraction massique de nanoargile (Cloisite 25A) introduite [195].....	62
Figure 33 : Micrographies de mélanges PA6/PS (désignés Bn, avec n le taux de silice introduite) à l'état initial (0 s), après cisaillement à 0,5 s ⁻¹ (4000 s) et après relaxation (After relaxation)	63
Figure 34 : Évolution du module de conservation (G') et de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence de mélanges PE/PA12 (a) 80/20 (b) 20/80 selon le taux de C30B [212].....	68
Figure 35 : Schéma descriptif du procédé de combustion.....	73
Figure 36 : Schémas décrivant dans un nanocomposite à charges lamellaires : (a) la formation de la couche barrière [230], (b) le chemin de diffusion des gaz [231]	77
Figure 37 : Schéma présentant une charge C à l'interface d'un mélange de polymères immiscibles A/B... 79	
Figure 38 : Observations MEB de mélanges PP/PS + 3% m de silice hydrophile (a) ou de silice hydrophobe (b)	80
Figure 39 : Clichés MET de nanocomposites PLA/PBAT/C30B 75/25/5 obtenus selon la stratégie d'incorporation employée (de gauche à droite : S1, S2, S3) [246].....	83
Figure 40 : Schéma présentant la localisation de particules de faible (a) et de haut facteur de forme (b) dans un mélange de polymères immiscibles [250]	85
Figure 41 : Schéma présentant l'évolution de la courbure de l'interface lors du transfert d'une particule sphérique vers sa phase préférentielle (en bleu) [250]	85
Figure 42 : Schéma présentant l'évolution de la courbure de l'interface lors du transfert d'une particule de facteur de forme important vers sa phase préférentielle (en bleu) [250]	86
Figure 43 : Formule chimique du Joncryl®	96

Figure 44 : Dimensions caractéristiques d'une éprouvette haltère ISO 527-2 : 2012 type 1BA [254]	101
Figure 45 : Aperçu des procédés de fabrication additive [258]	103
Figure 46 : Schéma d'un appareil de fabrication additive FDM [258].....	105
Figure 47 : Défauts pouvant survenir au cours du procédé FDM [270]	106
Figure 48 : Spectres IRTF caractéristiques du PLA (a), du PA11 (b) et du Joncryl (c)	113
Figure 49 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X.....	114
Figure 50 : Schéma de principe du microcalorimètre de combustion	116
Figure 51 : Schéma d'un cône calorimètre.....	117
Figure 52: Test de détermination du domaine viscoélastique linéaire du PLA et du PA11 étudiés	119
Figure 53 : Observations MEB en topographie du mélange d'étude PLA80 (à gauche : vue globale ; droite : zoom).....	124
Figure 54 : Observations MEB des nodules de PA11 après extraction de la matrice PLA dans le chloroforme : (a) dispersion globale, (b) zoom sur quelques nodules isolés.....	125
Figure 55 : Courbe de distribution de taille des nodules de PA11 extraits du mélange PLA80	125
Figure 56 : Thermogrammes caractéristiques par DSC des polymères purs et du mélange étudié	127
Figure 57 : Dégradation thermique des polymères purs et du mélange étudié obtenue par ATG : (a) courbes ATG, (b) dérivée de la masse	128
Figure 58 : Dégradation thermique des polymères purs et du mélange étudié obtenue par PCFC	129
Figure 59 : Viscosités (a) et modules complexes (b) des polymères purs et du mélange étudié	130
Figure 60 : Courbe de traction des polymères purs et du mélange d'étude	131
Figure 61 : Observations MEB des nanocomposites PLA80-Si5 (a, c, e) et PLA80-SiR5 (b, d, f).....	137
Figure 62 : Observations MET des nanocomposites PLA80-Si5 (a, b) et PLA80-SiR5 (c, d).....	138
Figure 63 : Observations MEB en coupe longitudinale des mélanges PLA80 (a), PLA80-Si5 (b) et PLA80-SiR5 (c)	139
Figure 64 : Courbe de distribution de taille des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80, PLA80-Si5 et PLA80-SiR5.....	140
Figure 65 : Observations MEB des nodules de PA11 après extraction de la matrice PLA des nanocomposites PLA80-Si5 (a, c, e) et PLA80-SiR5 (b, d, f).....	141
Figure 66 : Essais de vieillissement des polymères purs et des nanocomposites à base de silice.....	144
Figure 67 : Essais de linéarité des polymères purs et des nanocomposites à base de silice	145
Figure 68 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) des polymères purs et des nanocomposites à base de silice	146
Figure 69 : Essais de linéarité des mélanges nanocomposites étudiés.....	147
Figure 70 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) des polymères purs et des mélanges nanocomposites étudiés	149

Figure 71 : Schéma du phénomène de « bridging » de nanoparticules de silice observé par Zhou et al. [286]	150
Figure 72 : Clichés MEB d'une pastille fracturée du mélange PLA80 (a) vue d'ensemble dans la moitié de l'épaisseur, (b) zoom dans le cœur et (c) zoom dans la peau	151
Figure 73 : Clichés MEB du cœur de pastilles fracturées avant (gauche) et après balayage en fréquence (droite) des mélanges étudiés PLA80 (a, b), PLA80-Si5 (c, d) et PLA80-SiR5 (e, f)	153
Figure 74 : Clichés MEB du cœur (a) et de la peau (b) d'une pastille fracturée du mélange PLA80-SiR5 après essai de balayage en fréquence.....	154
Figure 75 : Courbes de traction des mélanges nanocomposites étudiés.....	155
Figure 76 : Évolution du couple (« <i>torque</i> ») en fonction du temps de mise en œuvre et du taux de Joncryl de PLA modifiés Joncryl [302]	162
Figure 77 : Évolution de la viscosité relative en fonction du temps (a) et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de cisaillement (b) de PLA modifiés Joncryl [298]	163
Figure 78 : Schéma de la réaction entre le Joncryl et les groupes terminaux du PLA, et des possibles structures de longues chaînes branchées formées (adapté de [307])	164
Figure 79 : Réactions entre le Joncryl et le PLA (a), ou le PA11 (b) [159]	165
Figure 80 : Spectre IRTF obtenu pour le PLA modifié Joncryl (d'après Najafi et al. [307])	165
Figure 81 : Spectres IRTF des PLA modifiés Joncryl préparés : (a) vue globale, (b) zoom entre 1000 et 550 cm^{-1}	166
Figure 82 : Spectres IRTF des PA11 modifiés Joncryl préparés : (a) vue globale, (b) zoom entre 1000 et 550 cm^{-1}	167
Figure 83 : Courbes DSC obtenues pour les PLA-Jx (a) et PA11-Jx (b).....	171
Figure 84 : Courbes ATG obtenues pour les PLA-Jx (a) et PA11-Jx (b)	172
Figure 85 : Courbes ATG du Joncryl.....	173
Figure 86 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) obtenues pour les PLA-Jx.....	175
Figure 87 : Observations MEB des mélanges PLA80-Jx ($0 < x < 1,5$) préparés	177
Figure 88 : Observations MEB des mélanges PLA80-J2-V2 (a) et PLA80-J3-V2 (b)	178
Figure 89 : Courbe de distribution de taille des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80-Jx.....	178
Figure 90 : Évolution des diamètres médian et moyen en volume des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80-Jx, en fonction du taux de Joncryl introduit	179
Figure 91 : Thermogrammes caractéristiques par DSC des PLA80-Jx-V2.....	181
Figure 92 : Dégradation thermique des PLA80-Jx obtenue par ATG : (a) courbes ATG, (b) dérivée de la masse.....	182
Figure 93 : Dégradation thermique des PLA80-Jx obtenue par PCFC	183
Figure 94 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) des PLA80-Jx-V2 ($x = 0 ; 0,5 ; 1,5 ; 3$) ..	184
Figure 95 : Courbes de traction des mélanges PLA80-Jx-V2 et de leurs polymères constitutifs	185

Figure 96 : Observations MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères testées en traction pour les mélanges PLA80-Jx-V2 ($0 < x < 1,5$) (cliché de gauche : vue globale ; cliché de droite : zoom).....	187
Figure 97 : Observations MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères testées en traction pour les mélanges PLA80-Jx-V2 ($x = 2 ; 3$) (cliché de gauche : vue globale ; cliché de droite : zoom).....	188
Figure 98 : Observations MEB en coupe longitudinale des joncs extrudés par extrusion bi-vis des mélanges PLA80-Jx préparés	190
Figure 99 : Observations MEB en coupe longitudinale des filaments pour FDM préparés par extrusion mono-vis des mélanges PLA80-Jx préparés.....	191
Figure 100 : Courbes de traction des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par FDM	192
Figure 101 : Comparaison des résultats de traction des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par injection et par FDM.....	193
Figure 102 : Observations MEB globales des éprouvettes haltères préparées par FDM pour les mélanges PLA80-Jx-V2	195
Figure 103 : Observations MEB en coupe transversale des éprouvettes haltères préparées par FDM pour les mélanges PLA80-Jx-V2	197
Figure 104 : Observations MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères préparées par FDM testées en traction pour les mélanges PLA80-Jx-V2	198
Figure 105 : Principe de fonctionnement d'un pycnomètre à hélium [315].....	199
Figure 106 : Observations MEB des nanocomposites ignifugés par de la sépiolite	207
Figure 107 : Observations MEB des nanocomposites ignifugés par de la C30B ou de la silice.....	208
Figure 108 : Diffractogrammes de la C30B et du PLA80-J3-C5.....	209
Figure 109 : Courbes ATG (a) et dérivée de la masse (b) obtenues pour les nanocomposites comportant de la sépiolite	210
Figure 110 : Courbes ATG (a) et dérivée de la masse (b) obtenues pour les nanocomposites comportant des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice	211
Figure 111 : Courbes PCFC obtenues pour les nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule (a) ou par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice (b)	212
Figure 112 : Courbes HRR obtenues pour les nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule (a) ou par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice (b)	215
Figure 113 : Perte de masse au cours du temps des nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule (a) ou par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice (b)	217
Figure 114 : Photos des résidus des nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule	218
Figure 115 : Observations MEB des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates	220
Figure 116 : Photos des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de silice ou de phyllosilicates	221
Figure 117 : Observations MEB des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF	224

Figure 118 : Diffractogrammes de la C30B et des nanocomposites PLA80-J3-A15-C5 et PLA80-J3-A12-M3-C5	225
Figure 119 : Courbes PCFC obtenues pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	225
Figure 120 : Courbes HRR (a) et THR (b) des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	227
Figure 121 : Perte de masse au cours du temps des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	229
Figure 122 : Photos des résidus des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF	231
Figure 123 : Observations MEB globale des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	232
Figure 124 : Observations MEB (zoomée) des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	233
Figure 125 : Diffractogrammes des résidus des mélanges à base de C30B et de RF (a) et des résidus des mélanges à base de sépiolite et de RF (b).....	234
Figure 126 : Courbes de traction des mélanges compatibilisés ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	236

Table des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des propriétés du PLLA, du PS et du PET [54].....	28
Tableau 2 : Propriétés obtenues par incorporation d'OMMT dans le PLA (d'après Sinha Ray et al. [60]) ...	29
Tableau 3 : Propriétés mécaniques en traction des polyamides aliphatiques et du PP [104]	38
Tableau 4 : Valeurs de la tension interfaciale des mélanges 80/20 compatibilisés ou non.....	48
Tableau 5 : Valeurs de la tension interfaciale PLA/PA11 relevées dans la littérature	53
Tableau 6 : Structure de montmorillonites organomodifiées (OMMT) commerciales.....	58
Tableau 7 : Propriétés des polymères étudiés	93
Tableau 8 : Caractéristiques des silices amorphes utilisées.....	94
Tableau 9 : Caractéristiques de la Cloisite 30B.....	94
Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des retardateurs de flamme utilisés	95
Tableau 11 : Conditions de mise en œuvre des mélanges et nanocomposites à base de silice préparés....	98
Tableau 12 : Composition massique des mélanges et nanocomposites à base de silice préparés	98
Tableau 13 : Composition massique des mélanges compatibilisés préparés	99
Tableau 14 : Composition massique des mélanges nanocomposites compatibilisés préparés.....	100
Tableau 15 : Caractéristiques de différentes techniques de fabrication additive (adapté de [259])	103
Tableau 16 : Tension de surface des liquides utilisés.....	110
Tableau 17 : Principaux paramètres déterminés lors d'un test au cône calorimètre	118
Tableau 18 : Données caractérisant les propriétés thermiques des polymères purs et du mélange d'étude	126
Tableau 19 : Propriétés mécaniques en traction des polymères purs et du mélange d'étude	131
Tableau 20 : Angles de contact mesurés pour les pastilles des deux polymères étudiés.....	133
Tableau 21 : Énergies de surface calculées par la méthode d'Owens-Wendt	133
Tableau 22 : Tensions de surface relevées dans la littérature pour le PLA et le PA11	134
Tableau 23 : Tensions interfaciales déterminées entre les polymères et les silices étudiés	134
Tableau 24 : Diamètres médian et moyen des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80, PLA80-Si5 et PLA80-SiR5.....	140
Tableau 25 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges nanocomposites étudiés	155
Tableau 26 : Valeurs de (a) Ca et de (b) Ca_{crit} déterminées pour les mélanges étudiés.....	156
Tableau 27 : Masses molaires et viscosités intrinsèques de PLA et PBAT modifiés Joncryl [298]	163
Tableau 28 : Valeurs du couple et de la pression en butée relevées au cours de la mise en œuvre.....	168
Tableau 29 : Masses molaires obtenues par SEC pour le PLA pur avant et après extrusion et le PLA-J4...	169
Tableau 30 : Données caractéristiques des propriétés thermiques des polymères modifiés par le Joncryl : (a) PLA-Jx, (b) PA11-Jx.....	170
Tableau 31 : Données caractéristiques de la dégradation thermique du Joncryl.....	173

Tableau 32 : Tension interfaciale PLA/PA11 dans les mélanges PLA80-Jx-V2.....	180
Tableau 33 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA80-Jx-V2 et de leurs polymères constitutifs.....	186
Tableau 34 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par FDM.....	192
Tableau 35 : Porosité et densité absolue des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par FDM	200
Tableau 36 : Résultats obtenus par ATG pour les nanocomposites comportant des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice	210
Tableau 37 : Résultats obtenus par PCFC pour les nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice	213
Tableau 38 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice	215
Tableau 39 : Résultats obtenus par PCFC pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	226
Tableau 40 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	228
Tableau 41 : Valeurs du MAHRE et du TSR pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	229
Tableau 42 : Fraction de phosphore (P) restant dans la phase condensée des résidus	235
Tableau 43 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges compatibilisés ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	236

Liste des abréviations et symboles

Matériaux

➤ Polymères

EBA-GMA	Éthylène-acrylate de butyle-glycidylméthacrylate
E-GMA	Éthylène-glycidylméthacrylate
EGMA-g-AS	Éthylène glycidylméthacrylate greffé styrène-co-acrylonitrile
EMA-GMA	Éthylène-méthacrylate de méthyle-glycidylméthacrylate
LLDPE	Polyéthylène basse densité linéaire
PA	Polyamide
PA11	Polyamide 11
PBAT	Poly(butylène adipate-co-téréphtalate)
PBS	Poly(butylène succinate)
PBSA	Poly(butylène succinate-co-adipate)
PBT	Poly(butylène téréphtalate)
PC	Polycarbonate
PCL	Polycaprolatone
PEBA	Poly(éther-b-amide)
PEG	Polyéthylène glycol
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLA	Poly lactide ou acide polylactique
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
TPU	Polyuréthane thermoplastique

➤ Charges et additifs

APP	Polyphosphate d'ammonium
APTS	Acide paratoluènesulfonique
ATH	Hydroxyde d'aluminium
C30B	Cloisite 30B
CB	Noir de carbone
CNT	Nanotubes de carbone
HNT	Nanotubes d'halloysite
OMMT	Montmorillonite organomodifiée
RF	Retardateur de flamme

Paramètres physico-chimiques

$Ca_{(crit)}$	Nombre capillaire (critique)
D	Diamètre de goutte
d_m	Diamètre médian en volume
d_n	Diamètre moyen en nombre
d_v	Diamètre moyen en volume
E	Module d'Young
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
HRR	Débit calorifique (de l'anglais ' <i>Heat Release Rate</i> ')
M_n	Masse molaire en nombre
M_w	Masse molaire en poids
ρ	Rapport de viscosité
pHRR	Pic de débit calorifique (de l'anglais ' <i>peak of Heat Release Rate</i> ')
R	Rayon de goutte
$T_{95\%}$	Température de dégradation thermique, relevée à 95% de la masse initiale
T DTG	Température de dégradation thermique, relevée à la dérivée de la masse
T_{cf}	Température de cristallisation froide
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
THR	Chaleur totale dégagée
X_c	Degré de cristallinité
w	Fraction massique
γ	Tension de surface
$\gamma_{A/B}$	Tension interfaciale entre deux constituants A et B
Γ	Tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée
$\dot{\gamma}$	Vitesse (ou taux) de cisaillement
ΔH_{cf}	Enthalpie de cristallisation froide
ΔH_f	Enthalpie de fusion
ϵ_m	Élongation à la contrainte maximale
ϵ_r	Élongation à la rupture
η^*	Viscosité complexe
η_d	Viscosité de la phase dispersée
η_m	Viscosité de la matrice
σ_m	Contrainte maximale
σ_r	Contrainte à la rupture
φ_d	Fraction volumique de la phase dispersée
φ_m	Fraction volumique de la matrice
ω	Fréquence de sollicitation
ω_C	Paramètre de mouillabilité d'une charge C

Techniques expérimentales

ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse mécanique dynamique (de l'anglais ' <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> ')
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (de l'anglais ' <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ')
FDM	Dépôt de fil fondu (de l'anglais ' <i>Fused Deposition Modeling</i> ')
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
PCFC	Microcalorimétrie de combustion (de l'anglais ' <i>Pyrolysis Combustion Fire Calorimetry</i> ')
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles (de l'anglais ' <i>Small Angle X-ray Scattering</i> ')
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (de l'anglais ' <i>Size Exclusion Chromatography</i> ')

Introduction générale

Les matériaux polymères, communément appelés « matières plastiques » par le grand public, sont devenus des matériaux de choix incontournables dans la vie courante, ayant supplanté dans bon nombre de domaines l'usage de matériaux dits « traditionnels » tels que les métaux, le verre ou le bois. Cela s'explique par les multiples propriétés avantageuses que présentent ces matériaux, telles qu'une faible densité, des propriétés de résistance mécanique ou d'élasticité, ou bien encore de résistance thermique et aux solvants. Cependant, les polymères posent deux principaux problèmes d'ordre économique et environnemental. Le premier est que la plupart d'entre eux sont élaborés par synthèse chimique à partir du pétrole. Or, cette ressource fossile fait l'objet d'importants enjeux géostratégiques, faisant fluctuer son prix qui peut évoluer notablement à la hausse. Cette évolution impacte indirectement les prix des matières plastiques. Le second concerne l'impact environnemental de ces matériaux, dont la durabilité, souhaitable pour certaines applications mais non systématiquement indispensable, menace notre planète. Comme cela est fréquemment souligné dans les médias, la question de l'empreinte écologique des activités humaines, entraînant à la fois le réchauffement climatique actuel, et le devenir des matières plastiques en fin de vie, est un sujet d'actualité crucial pour l'avenir de notre planète. Près de 8 millions de tonnes de déchets plastiques se retrouvent tous les ans dans les océans, conduisant par regroupement au gré des courants à la formation d'un « 7^{ème} continent » dans le Pacifique, mais aussi à la dispersion généralisée de microparticules de plastiques dans l'environnement [1].

Bien que le recyclage ait été développé en direction du grand public et à l'échelle industrielle, les filières de collectes, de tri et de traitement développées sont loin d'être suffisantes pour valoriser l'ensemble des plastiques produits, objectif que vise le gouvernement français en 2025 dans le cadre d'une économie 100% circulaire [2]. De plus, les techniques de traitement ou de régénération utilisées peuvent se révéler coûteuses et peuvent pour ces dernières, conduire à une dégradation des propriétés du matériau dès son premier cycle de recyclage.

C'est pourquoi les matériaux issus de ressources renouvelables suscitent un grand intérêt en termes de recherche et de développement auprès du monde académique et industriel, et connaissent ces dernières années une forte croissance qui devrait se poursuivre. En 2017, près de 2 millions de tonnes de plastiques issus de ressources renouvelables [3], qualifiés de biosourcés, ont été produits à l'échelle mondiale, soit 5,7% de la production mondiale (estimée à 348 millions de tonnes [4]). Selon leur nature chimique, certains polymères biosourcés présentent l'avantage d'être biodégradables, ce qui est essentiel dans le domaine de l'emballage, principal secteur consommateur de plastiques.

Cependant, les propriétés des polymères biosourcés sont le plus souvent limitées et loin d'être satisfaisantes pour rivaliser avec celles des polymères pétrosourcés classiques et les remplacer dans leurs applications respectives. C'est pourquoi il est nécessaire d'en modifier la structure chimique ou bien de les mélanger avec d'autres polymères et additifs, afin d'en améliorer la résistance thermique et mécanique par exemple et de réduire leur sensibilité à l'humidité. Ces deux stratégies font l'objet d'intenses recherches de la part de la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Parmi les différentes familles de polymères biosourcés développées, les biopolyesters aliphatiques occupent une part importante sur le marché, où l'acide polylactique ou polylactide (PLA) tient un rôle prépondérant.

Ce bioplastique suscite en effet un engouement particulier, parce qu'il est produit à partir de ressources renouvelables comme la betterave à sucre ou l'amidon de maïs très disponibles et peut être totalement biodégradable. C'est un polymère thermoplastique, amorphe ou semi-cristallin, déjà utilisé dans de nombreux domaines d'application : biomédical, emballage alimentaire, film agricole, fibres textiles. Néanmoins, ses propriétés thermomécaniques, sa tenue à l'humidité et ses conditions de mise en œuvre nécessitent encore d'être améliorées, afin de pouvoir l'utiliser plus largement. Pour ce faire, les méthodes les plus utilisées et étudiées sont le mélange de PLA avec d'autres polymères ou bien l'ajout de charges minérales nanométriques (nanoparticules), afin de constituer un nanocomposite à matrice PLA. C'est dans la combinaison de ces deux approches que s'inscrivent ces travaux de thèse.

Mélanger des polymères est une méthode communément employée dans l'industrie permettant de combiner les propriétés de différents polymères dans un nouveau matériau, qui peut alors présenter une synergie à moindre coût. Néanmoins, de nombreux mélanges de polymères sont non miscibles, ce qui conduit à une séparation plus ou moins marquée des phases et à l'obtention de faibles propriétés mécaniques par décohésion interfaciale. Pour remédier à ce problème majeur, des techniques dites de compatibilisation, permettent d'améliorer la compatibilité et l'adhésion interfaciale entre des polymères immiscibles.

L'ajout de nanoparticules dans les polymères et leurs mélanges constitue depuis de nombreuses années une voie d'amélioration notable de certaines de leurs propriétés. Les recherches dédiées à l'élaboration et à la caractérisation des propriétés des composites polymères s'orientent de plus en plus vers l'incorporation de nanoparticules en tant que charges fonctionnelles ou renforts mécaniques des polymères. De par l'importante surface spécifique développée par ces particules minérales, leur ajout conduit à une amélioration bien plus notable des propriétés du composite formé, qualifié de nanocomposite, en comparaison de celle que peut apporter l'ajout de charges microniques. On parle d'« effet nano », qui ne peut se manifester qu'à condition d'avoir une dispersion à l'échelle nanométrique des nanoparticules dans la matrice polymère.

De nombreuses études montrent que la présence des nanoparticules impacte notablement la morphologie des mélanges de polymères en fonction de leur localisation dans le système étudié [5]. Il a en particulier été constaté une réduction de la taille des phases dispersées, lorsque les nanoparticules sont localisées à l'interface entre les deux polymères, fréquemment associée à un effet compatibilisant de ces nanoparticules dans le mélange [6].

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un contrat doctoral financé sur fonds publics. Il s'est déroulé au Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA), dans le Pôle « Matériaux Polymères Avancés » dédié à la réalisation de matériaux composites à matrice polymère et à l'optimisation de leurs propriétés, dans l'optique de créer des matériaux multifonctionnels à faible empreinte environnementale.

Cette thèse est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation des propriétés de nanocomposites à base d'un alliage de PLA et de polyamide 11 (PA11). Les polyamides font partie des thermoplastiques techniques les plus largement utilisés pour leurs excellentes propriétés mécaniques de rigidité et de ténacité. C'est pourquoi ils constituent des matériaux de choix pour parvenir à l'amélioration des propriétés du PLA. Le PA11 présente l'avantage d'être biosourcé, sans toutefois être biodégradable. La littérature met en lumière l'intérêt de cet alliage 100% biosourcé, dont les propriétés sont intimement conditionnées par la qualité des interactions interfaciales améliorables par le biais de la compatibilisation. Certains travaux sont dédiés à l'étude de nanocomposites à base de cet alliage.

L'objectif de cette thèse est l'obtention d'un matériau biosourcé aux propriétés thermiques, mécaniques et de réaction au feu améliorées par le contrôle de sa morphologie et l'ajout de nanoparticules et de retardateurs de flamme (RF). Une étude des caractéristiques morphologiques, ainsi que des propriétés thermiques, rhéologiques, mécaniques et de réaction au feu des mélanges nanocomposites élaborés a été réalisée, dans le but de comprendre les effets des charges et additifs incorporés et de déterminer *in fine* les compositions présentant des propriétés optimales. Un objectif complémentaire est également d'évaluer les performances des formulations développées pour des applications nécessitant la mise en œuvre de techniques de fabrication additive. Il s'agit d'évaluer si ces alliages nanocomposites sont compatibles avec la méthode de dépôt de fil (FDM).

Ce manuscrit expose les travaux menés en 5 chapitres.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique posant les bases du sujet développé dans ce manuscrit en trois parties. Dans un premier temps, les aspects relatifs au développement de la morphologie des mélanges de polymères et à leur compatibilisation seront développés. Puis, dans une deuxième partie, les principales caractéristiques et propriétés du PLA et du PA11 seront présentées, avant d'effectuer une revue des travaux ayant trait au mélange PLA/PA11 dans laquelle ses propriétés et les stratégies de compatibilisation et d'incorporation de charges fonctionnelles seront développées.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre décrira les effets des charges nanométriques sur les propriétés des mélanges de polymères. Ceux-ci dépendent de la localisation des nanoparticules, dont les paramètres d'influence seront analysés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans une première partie, les propriétés des différents polymères et additifs utilisés seront détaillées. Les différents procédés de mélange et de mise en forme des matériaux étudiés qui ont été employés lors de cette étude seront ensuite décrits. Enfin, les techniques de caractérisations morphologique, thermique, du comportement au feu, rhéologique et mécanique seront présentées.

Le troisième chapitre expose tout d'abord les propriétés morphologiques, thermiques, rhéologiques et mécaniques du mélange d'étude, à base de 80%*m* de PLA et de 20%*m* de PA11 (désigné PLA80). Puis, dans un deuxième temps, une étude de l'influence de l'ajout de nanoparticules de silice sur les propriétés du mélange PLA80 a été entreprise.

Le quatrième chapitre traite de l'introduction d'un époxyde multifonctionnel, dénommé Joncryl[®], dans le mélange PLA80. Ce copolymère est susceptible de réagir avec les bouts de chaînes de chaque polymère et de jouer alors le rôle d'allongeur de chaînes. La réactivité du Joncryl avec le PLA et le PA11 a ainsi été évaluée dans un premier temps, avant de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention d'une morphologie optimale pour la préparation de mélanges compatibilisés avec le Joncryl. Nous évaluerons ensuite les effets du Joncryl sur les propriétés du mélange PLA80. Enfin, nous comparerons les performances de mélanges compatibilisés préparés par deux méthodes : extrusion bi-vis et injection moulage d'une part, extrusion bi-vis, extrusion mono-vis calibrée puis fabrication additive par dépôt de fil fondu (FDM) d'autre part.

Le cinquième chapitre est dédié à l'amélioration de la réaction au feu du mélange compatibilisé présentant les meilleures performances mécaniques obtenues par l'ajout de Joncryl. Pour parvenir à cet objectif, deux stratégies ont été testées. La première consiste en l'ajout de nanoparticules de silice ou de phyllosilicates. Ces derniers sont fréquemment utilisés et reconnus pour apporter des effets barrières significatifs, particulièrement lorsqu'ils sont organomodifiés. Nous étudierons dans cette partie l'effet de la quantité et de la nature des nanoparticules introduites. La seconde stratégie consiste en l'ajout combiné de nanoparticules de phyllosilicates et de systèmes retardateurs de flamme (RF). Nous examinerons les effets de synergie qui peuvent exister entre ces deux types d'ajouts minéraux.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et donnera différentes perspectives pour les études futures.

Chapitre 1

Étude bibliographique

I. Mélanges de polymères : généralités

I.1. Introduction

Les matériaux polymères sont actuellement utilisés dans des applications de plus en plus variées, nécessitant l'obtention de propriétés spécifiques à chacune d'entre elles. Malgré la grande diversité de ces derniers, de nouveaux matériaux polymères continuent d'être développés afin de continuer à répondre aux exigences du marché. Il est possible de synthétiser de nouveaux monomères qui conduiraient, une fois polymérisés, à former de nouveaux matériaux aux propriétés recherchées. Mais, cette démarche nécessite de nombreuses étapes longues et complexes, qui s'avèrent très coûteuses. C'est pourquoi une autre voie s'est naturellement imposée au niveau industriel : celle du mélange de deux matériaux existants. Cette méthode permet de combiner les propriétés de différents polymères dans un nouveau matériau, qui peut alors présenter une complémentarité, voire une synergie de leurs propriétés à moindre coût.

Cette synergie peut être atteinte si les deux polymères associés sont compatibles entre eux. En règle générale, deux polymères de nature chimique différente ne sont pas miscibles, ce qui se traduit par une séparation de phases ne permettant pas d'obtenir les propriétés désirées, en particulier mécaniques. La morphologie créée par cette séparation de phases consiste en des inclusions de l'un des polymères dans l'autre. La forme et la taille de ces inclusions ainsi que leur adhérence sont des paramètres déterminant de la morphologie, dont dépend l'ensemble des propriétés finales du matériau.

La miscibilité de deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique. L'énergie libre de mélange qui conditionne la miscibilité peut être calculée à l'aide du modèle de Flory-Huggins [7], [8]. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi la plupart des mélanges de polymères sont non miscibles. L'existence de mélanges miscibles s'explique par des interactions attractives favorables (liaisons hydrogène le plus souvent), conduisant à une enthalpie de mélange négative. On peut citer par exemple le Noryl[®], mélange miscible de polystyrène (PS) et de polyoxyphénylène (PPO), commercialisé en 1964 par General Electric Plastics (maintenant Sabic Innovative Plastics) [9].

I.2. Morphologie

I.2.1. Types de morphologie

Les polymères étant pour la plupart immiscibles, un mélange de polymères est un système hétérogène composé de plusieurs phases, se répartissant sous différentes formes.

Les propriétés finales d'un matériau sont gouvernées en partie par sa morphologie. Celle-ci va dépendre des conditions expérimentales utilisées (nature du procédé de mise en œuvre, température, taux de cisaillement...), mais également des caractéristiques de chacun des constituants du mélange (proportion, viscosité, élasticité). Dans le cas des mélanges de polymères, la tension interfaciale entre les constituants du mélange ainsi que leur cohésion adhésion seront alors des facteurs déterminants.

La Figure 1 schématise les différentes morphologies pouvant être rencontrés dans les mélanges de polymères. On distingue deux grands types de morphologies, en fonction de la proportion respective de chacun des polymères dans le mélange (cf. Figure 2 a) :

- *La morphologie nodulaire* : Quand l'un des polymères est fortement majoritaire, il forme une phase continue dans laquelle la phase minoritaire est dispersée. Les inclusions se présentent généralement sous la forme de sphères (minimisant ainsi la surface exposée et la tension interfaciale), mais peuvent également prendre la forme d'ellipses ou de fibres (cf. Figure 1). On a ainsi la dispersion d'un polymère A dans un polymère B ou inversement.
- *La morphologie co-continue* : Lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, son volume s'accroît jusqu'à ce qu'il y ait percolation, c'est-à-dire que les phases se rejoignent en une seule phase unique et continue spatialement. On a alors la coexistence de 2 structures continues interpénétrées dans un même volume (cf. Figure 2 b).
Dans certains cas, une structure de double émulsion peut également être rencontrée.

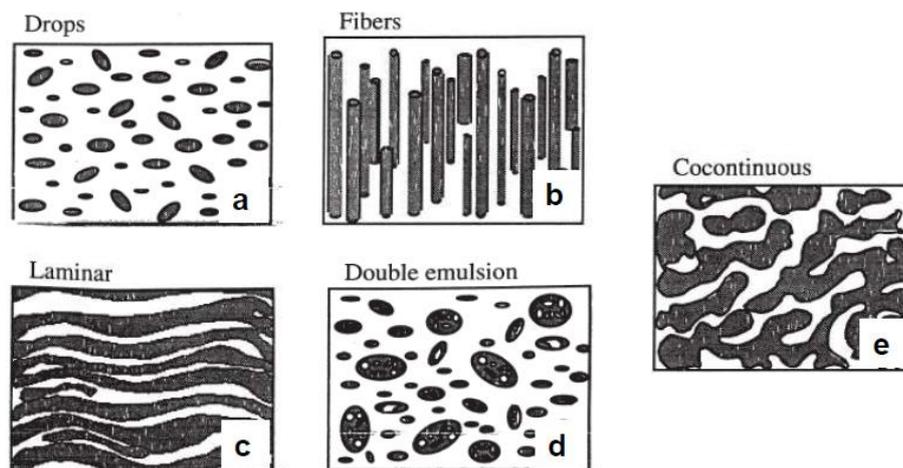


Figure 1 : Différentes morphologies pour des mélanges immiscibles de polymères (adapté de [10]) : dispersion nodulaire (a), dispersion fibrillaire (b), structure lamellaire (c), double émulsion (d) et morphologie co-continue (e)

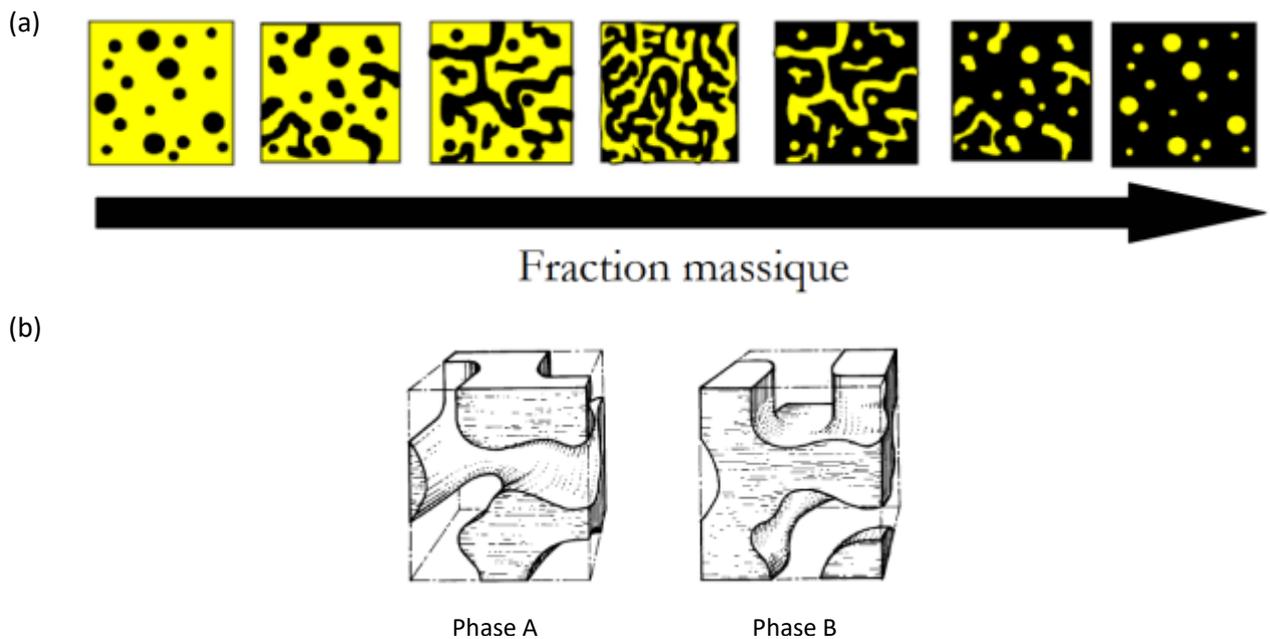


Figure 2 : (a) Évolution de la morphologie d'un mélange de polymère en fonction de sa composition ; (b) Schéma d'une structure co-continue [11]

1.2.2. Phénomènes mis en jeu lors de la formation de la morphologie

Comprendre la formation de la morphologie des mélanges de polymères lors de leur mise en œuvre est essentiel pour obtenir de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées. La morphologie finale d'un mélange de polymères est le résultat des effets de nombreux paramètres propres aux conditions de mise en œuvre (type de procédé, temps de mélangeage, vitesse des rotors ou de vis, température) et au mélange préparé tels que sa composition, la tension interfaciale ou bien encore le ratio de viscosité des phases [12]. Ces paramètres détermineront la forme, la taille et la distribution spatiale de la phase minoritaire, caractéristiques de la morphologie dispersée. Celle-ci est le fruit de l'équilibre dynamique entre deux phénomènes opposés, à savoir la déformation et la rupture des gouttes et leur coalescence, au cours du mélangeage.

Nous décrirons d'abord brièvement les mécanismes de dispersion initiaux des polymères, avant d'exposer les modèles développés pour expliciter ces phénomènes.

1.2.2.1. Mécanismes initiaux de dispersion des polymères

En 1995, Scott et Macosko [13] ont proposé un mécanisme décrivant le développement de la morphologie des mélanges de polymères non miscibles dans la phase initiale de mélange, obtenu par mélangeur interne, illustré sur la Figure 3.

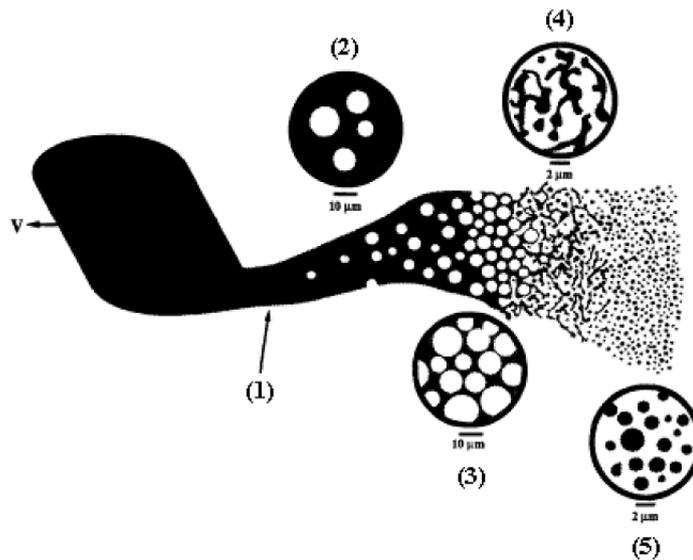


Figure 3 : Mécanisme initial de formation de la morphologie dans les mélanges de polymères, proposé par Scott et Macosko [13]

Ce mécanisme peut être décomposé en 5 stades :

- (1) La future phase dispersée (en noire sur le schéma) se divise sous la forme de feuilles ou de rubans au sein de la matrice (en blanc).
- (2) Sous l'effet de l'écoulement et de la tension interfaciale, ces feuilles deviennent instables, ce qui entraîne la formation de trous remplis de matrice.
- (3) La taille et la concentration de ces trous remplis de matrice augmentent, ce qui fragilise les feuilles de phases dispersées constituant alors une structure de type dentelle.
- (4) Au-delà d'un certain seuil critique, cette structure se brise en fractions de formes irrégulières.
- (5) Au fur et à mesure du mélange, ces fractions continuent à se briser réduisant ainsi progressivement leur taille, jusqu'à atteindre leur forme de gouttes pratiquement sphériques et leur taille définitive.

Ce mécanisme de formation de petites gouttelettes de phase dispersée est très rapide. Après cette première étape un équilibre dynamique s'établit entre les forces visqueuses et les forces interfaciales, et est à l'origine de la morphologie finale du mélange, résultat des phénomènes de rupture et de coalescence des gouttes.

De nombreux chercheurs se sont intéressés à la déformation des gouttes de liquides dispersés et à leur coalescence pour différents systèmes et différents procédés. Nous allons maintenant présenter les principales théories qui ont été développées.

1.2.2.2. Déformation et rupture des gouttes

Dans les années 1930, Taylor s'est intéressé au comportement de gouttes sphériques de liquides newtoniens soumises à un cisaillement simple uniforme et constant [14], [15].

Ses études ont mis en évidence l'influence d'un certain nombre de facteurs gouvernant la formation de la phase dispersée et la taille de ses gouttes, pouvant être résumés sous la forme de deux nombres adimensionnels :

➤ Le rapport de viscosité p :
$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1)$$

➤ Le nombre capillaire Ca :
$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\Gamma} \quad (2)$$

avec η_m et η_d les viscosités de la matrice et de la phase dispersée,
 $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement,
 R le rayon de la goutte,
 Γ la tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée.

Le nombre capillaire correspond au rapport d'équilibre existant entre les contraintes d'écoulement qui tendent à déformer les gouttes de la phase dispersée et la tension interfaciale qui tend à réduire la surface de contact et maintenir une forme sphérique.

Si Ca est faible, les forces interfaciales prédominent et la goutte reste stable. Mais, au-delà d'une certaine valeur critique Ca_{crit} , ce sont les forces visqueuses qui prennent le dessus, provoquant alors des distorsions, connues sous le nom d'instabilités de Rayleigh, qui aboutissent à la rupture du fil en gouttelettes plus fines. Ce mécanisme de rupture d'une goutte d'un fluide newtonien sous un cisaillement simple est représenté à la Figure 4.

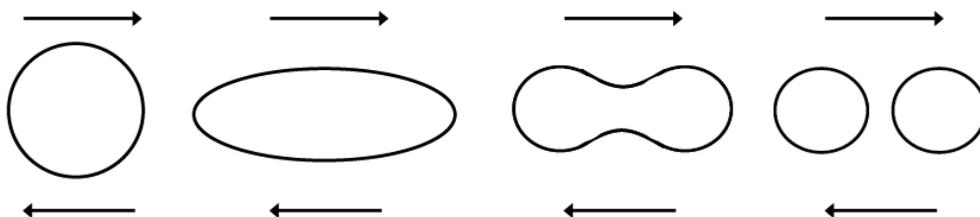


Figure 4 : Mécanisme de rupture sous cisaillement simple d'une goutte newtonienne suspendue dans un autre fluide

Pour un écoulement en cisaillement simple, Taylor a pris en compte l'incidence conjointe des forces interfaciales et des forces de cisaillement pour obtenir une relation décrivant la taille maximale (diamètre D) de goutte qui peut être stable :

$$D = \frac{4\Gamma(p+1)}{\dot{\gamma}\eta_m(\frac{19}{4}p+4)} \quad (3)$$

Cette relation est valide pour de petites déformations dans des fluides newtoniens et prédit qu'il ne peut y avoir de rupture de goutte pour $p > 2,5$. Dans le cas d'un écoulement élongationnel, les expériences et la théorie prédisent un abaissement du nombre capillaire critique comparé à un écoulement en cisaillement simple.

En 1982, Grace a travaillé sur la rupture de gouttes newtoniennes en cisaillement simple et en écoulement élongationnel [16]. Les nombreuses mesures réalisées lui ont permis d'établir la courbe exposée à la Figure 5. Cette courbe représente l'évolution du nombre capillaire critique Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosité p (défini à l'équation (1)) pour les deux types de déformations étudiées.

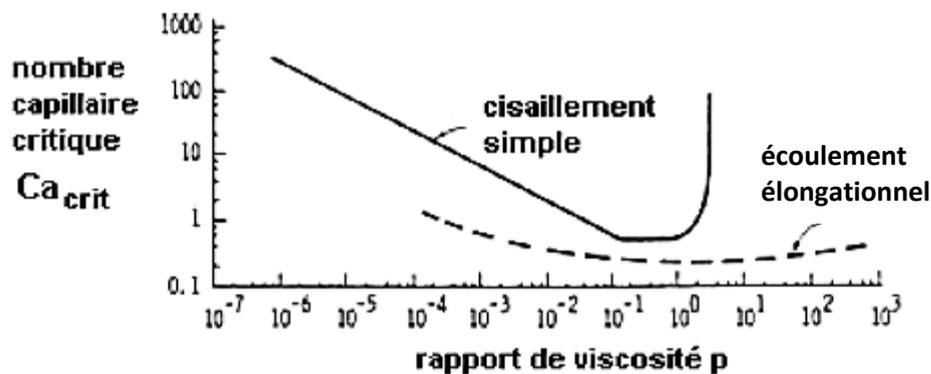


Figure 5 : Courbe de Grace décrivant l'évolution du nombre capillaire critique (Ca_{crit}) en fonction du rapport de viscosité (p) [16]

Selon la valeur de p et le type d'écoulement, différents cas de figure se présentent pour avoir la rupture ou non des gouttes :

- Si $p < 0,1$: La rupture des gouttes sera difficile, d'autant plus que la valeur de p sera faible en écoulement de cisaillement simple.
- Si $0,1 < p < 1$: Quel que soit le type d'écoulement, la rupture des gouttes se fera aisément, rendant la dispersion de la phase dispersée facile, puisque cet intervalle correspond à un nombre capillaire critique minimal.
- Si $1 < p < 4$: L'écoulement élongationnel sera beaucoup plus favorable à la dispersion que l'écoulement en cisaillement simple.
- Si $p > 4$: La rupture des gouttes sera impossible par un écoulement en cisaillement simple, mais pourra avoir lieu à l'aide d'un écoulement élongationnel.

Dans les faits, les procédés de mélangeage, aussi bien le malaxage que l'extrusion bi-vis, impliquent des écoulements complexes, qui sont une combinaison de cisaillement et d'élongation, ce qui rend l'évaluation de Ca_{crit} délicate. Néanmoins, dans la plupart des cas, ces procédés permettent effectivement la dispersion de mélanges de polymères quelle que soit la valeur du rapport de viscosité.

La théorie de Taylor est valable seulement pour des fluides newtoniens dans des conditions très diluées. Or, les polymères thermoplastiques à l'état fondu sont des fluides viscoélastiques et ne permettent pas d'appliquer directement cette théorie lors de l'étude de mélanges.

Wu [17] a étudié la formation de la phase dispersée dans des mélanges incompatibles durant la mise en œuvre avec une extrudeuse bi-vis co-rotative, en utilisant deux polyamides 6,6 et un polyéthylène téréphtalate (PET) comme matrice et des caoutchoucs éthylène-propylène comme phases dispersées. À partir des différents résultats expérimentaux obtenus (mesures de la viscosité, de la taille de particules et de la tension interfaciale), Wu a construit une courbe maîtresse représentant l'évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité p (cf. Figure 6). On constate que les gouttes les plus petites sont obtenues pour une valeur de p proche de 1 (pour laquelle la valeur du nombre capillaire critique est minimale).

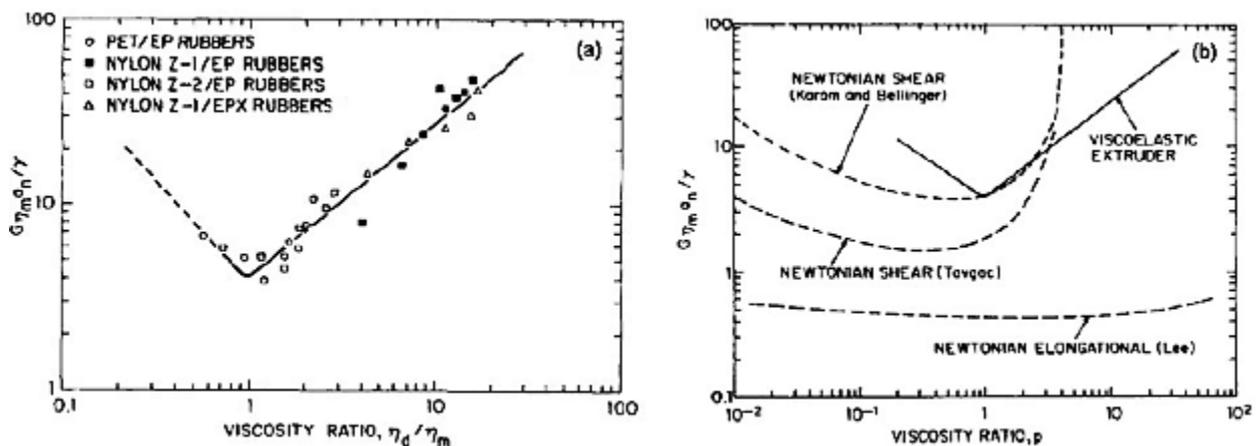


Figure 6 : (a) Courbe maîtresse du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour des mélanges de polymères réalisés par extrusion bi-vis ; (b) Comparaison des courbes maîtresses obtenues pour des mélanges viscoélastiques et des fluides newtoniens [17]

Les études réalisées avec des systèmes newtoniens dans un champ de cisaillement uniforme et dans un écoulement élongationnel ont précédemment montré que la rupture de gouttes se produit beaucoup plus facilement en élongation qu'en cisaillement (cf. Figure 5). Ainsi, les gouttes se cassent même lorsque le rapport de viscosité p est très supérieur à 4 dans un champ élongationnel. Dans les systèmes étudiés par Wu, les gouttes se rompent également lorsque $p > 4$.

Selon lui, cela s'explique par une combinaison de différents facteurs : les effets viscoélastiques, le cisaillement transitoire complexe, la complexité des profils de température et de viscosité le long de la vis, ainsi que la présence d'un champ élongationnel dans l'extrudeuse.

En corrélant le nombre capillaire (Ca) et le rapport des viscosités (p), Wu a déterminé une expression empirique pour calculer le diamètre de gouttelette de la phase dispersée :

$$D = \frac{4\Gamma}{\eta_m \dot{\gamma}} (p)^{\pm 0,84} \quad (4)$$

Lorsque le rapport de viscosité p est supérieur à 1, l'exposant est positif et il est négatif lorsque $p < 1$. Selon cette équation, la déformation et la rupture de gouttelettes pendant le mélange sont facilitées par une faible tension interfaciale, un taux de cisaillement élevé et une viscosité importante de la matrice. Pour les mêmes conditions de mélange, les particules les plus petites sont obtenues pour un rapport de viscosité égal à 1.

Serpe et al. [18] ont modifié cette relation afin de prendre en compte les fractions volumiques de chaque constituant et la coalescence des gouttelettes :

$$D = \frac{\Gamma}{\eta_b \dot{\gamma}} \frac{(p)^{\pm 0,84}}{[1 - 4(\varphi_d \varphi_m)^{0,8}]} \quad (5)$$

φ_d et φ_m représentent la fraction volumique de la phase dispersée et de la matrice respectivement, et η_b la viscosité globale du mélange.

L'ajout d'un facteur dépendant de la composition du mélange permet de tenir compte de l'augmentation de la probabilité des collisions avec celle du volume de la phase dispersée. Ainsi, à concentration importante de la phase minoritaire, la taille des particules dépend d'un équilibre entre coalescence et rupture. En concentration diluée, l'équation (5) rejoint celle de Wu et prédit que la rupture est le phénomène dominant.

I.2.2.3. Coalescence des gouttes

La rupture des gouttes n'est pas le seul phénomène contrôlant la morphologie finale d'un mélange de polymères. En effet, dans les mélanges de polymères, on observe souvent que la taille des domaines dispersés augmente quand la fraction volumique de la phase minoritaire devient plus importante. Cet accroissement des domaines s'explique par le phénomène de coalescence [10], [19]–[22], c'est-à-dire de fusion des gouttelettes par contact entre elles.

La coalescence de deux gouttelettes newtoniennes peut être schématisée selon un mécanisme en quatre étapes, représenté sur la Figure 7 :

- a) Rapprochement des deux gouttes sous l'action du cisaillement.
- b) Interaction et déformation des gouttes sous l'action des forces hydrodynamiques, avec drainage du film de la matrice emprisonnée entre elles.

- c) Rupture de l'interface et début de fusion des gouttes : l'épaisseur du film de matrice diminue alors jusqu'à une valeur critique pour laquelle l'interface se rompt.
- d) Fusion des gouttes et coalescence des nodules.

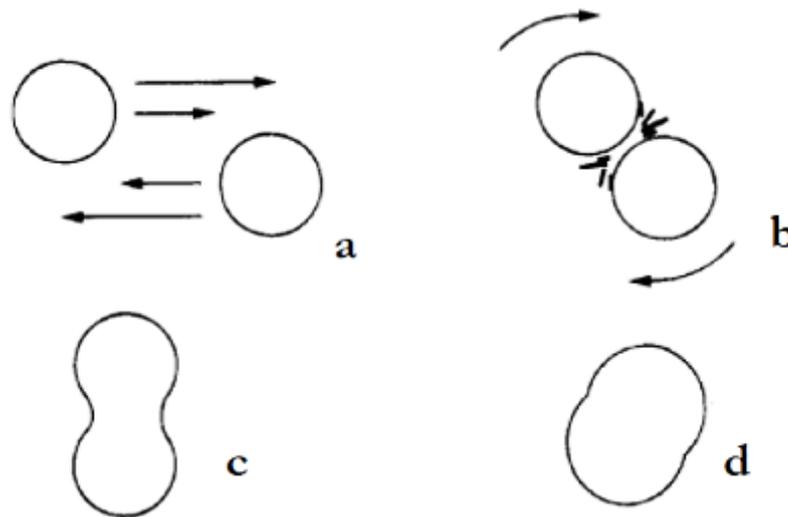


Figure 7 : Mécanisme de coalescence de deux gouttes suspendues dans une matrice (cas de fluides newtoniens) [20]

L'étape b de ce mécanisme est considérée comme l'étape limitante du phénomène de coalescence [23]. En effet, si le drainage du film de matrice nécessite plus de temps que celui pendant lequel les deux gouttes se maintiennent en interaction, la coalescence devient impossible. Cela induit une taille maximale de goutte au-dessus de laquelle la coalescence n'a pas lieu. La taille des gouttes est donc comprise entre cette valeur maximale et une valeur minimale, caractérisée par le nombre capillaire critique, en-dessous de laquelle la goutte ne peut être rompue. Cette valeur limite de coalescence a été mise en évidence par certains auteurs [24]–[26].

La coalescence de gouttes de polymères fondus est un phénomène complexe, qui dépend là encore de nombreux paramètres propres au système étudié tels que la viscosité, la composition ou bien encore la tension interfaciale.

Nous venons de voir que la morphologie d'un mélange de polymères dépend des phénomènes de rupture et de coalescence de gouttes. Ces deux phénomènes sont eux-mêmes conditionnés par un certain nombre de facteurs propres à la mise en œuvre et aux propriétés des polymères mélangés, dont nous n'allons pas parler dans ce chapitre bibliographique.

La morphologie d'un mélange de polymères immiscibles dépend donc de nombreux paramètres, ce qui rend son étude très complexe. Cependant, cette caractérisation est primordiale car, comme nous l'avons expliqué, la morphologie du mélange influe sur les propriétés finales du matériau.

I.3. Compatibilisation

I.3.1. Concepts fondamentaux

Comme venons de le voir, la plupart des polymères sont immiscibles, ce qui se traduit par une séparation de phase entre les constituants pour les mélanges créés et ne permet donc pas d'atteindre les propriétés visées, en particulier mécaniques. Afin d'améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques des mélanges, l'usage de techniques de compatibilisation s'avère nécessaire.

On parlera de « compatibilisation » ou « d'effet compatibilisant » lorsque la modification apportée au système engendre une diminution significative de la tension interfaciale (l'idéal étant qu'elle soit la plus proche possible de zéro). La compatibilisation d'un système engendre également l'amélioration de l'adhésion entre les phases dans l'état solide.

Dans la littérature scientifique, le terme « compatibilité » est souvent utilisé à tort, au sens thermodynamique, comme synonyme de miscibilité. En revanche, dans la littérature technologique, il est utilisé pour caractériser, d'une part la facilité relative d'élaboration et/ou d'autre part les propriétés d'un mélange constitué de deux polymères. Ainsi, les mélanges non miscibles du point de vue thermodynamique, mais dont les constituants résistent à des séparations de phases importantes et/ou donnent des propriétés adéquates, sont souvent qualifiés de compatibles [27].

Dans les mélanges de polymères non miscibles, l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes est liée à l'existence d'une faible tension interfaciale et d'une forte adhésion entre les phases. De tels mélanges sont souvent appelés « compatibles ». Ils sont caractérisés par la présence d'une phase finement dispersée, et constituent la majorité des mélanges commerciaux [28]. En fait, compatibiliser des polymères au sens industriel du terme consiste à contrôler la taille de la phase dispersée et l'adhésion, celles-ci étant conditionnées par la thermodynamique, les processus interfaciaux et les propriétés rhéologiques pendant l'opération de mélange [27].

Afin de remédier au problème de compatibilité, différentes techniques de compatibilisation, permettant de produire des interactions chimiques et/ou physiques aux interfaces des constituants du mélange, ont été développées. Elles peuvent être regroupées en deux grandes catégories, dont nous allons traiter à présent : la compatibilisation par ajout de copolymères et la compatibilisation réactive. L'ajout de nanoparticules minérales, comme agents compatibilisants en remplacement de copolymères, est une autre solution étudiée depuis peu, dont nous délivrerons les fondements dans la partie III.

I.3.2. Types de compatibilisation

I.3.2.1. Compatibilisation par ajout de copolymères

Cette technique, la plus courante industriellement et la plus ancienne, consiste à ajouter un agent chimique qualifié de compatibilisant : il s'agit le plus souvent de copolymères greffés ou à blocs. Constitués de deux ou plusieurs groupements ou blocs de natures chimiques différentes, l'un d'eux ayant une affinité pour la matrice et l'autre ayant une affinité pour la phase dispersée, ils vont agir de manière similaire à celle d'un tensioactif dans une émulsion liquide. Chaque partie du copolymère se plaçant dans la phase avec laquelle elle a le plus d'affinité, le copolymère sera donc à l'interface. La Figure 8 représente les différentes configurations rencontrées selon la structure du compatibilisant. Ce mécanisme provoque une réduction de la taille moyenne de la phase dispersée, conséquence de la baisse de la tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée créée : c'est le phénomène d'émulsification.

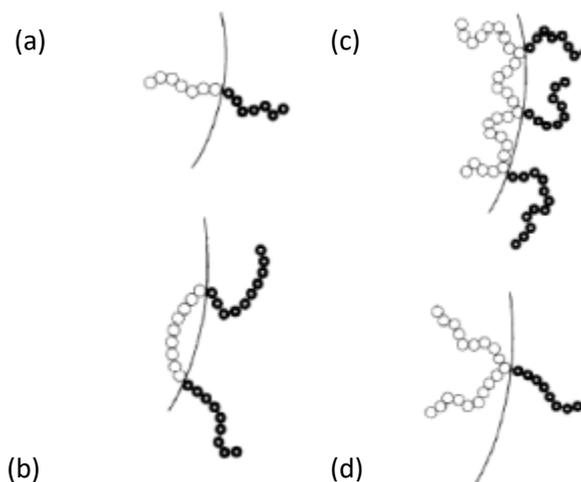


Figure 8 : Schéma représentant la configuration de copolymères à l'interface d'un mélange de polymères [12] : copolymère dibloc (a), copolymère tribloc (b), copolymère à greffage simple (c), copolymère à greffage multiple (d)

Sundararaj et Macosko [20] ont également proposé un autre mécanisme pour expliquer ce phénomène, qui empêche la coalescence des gouttes (cf. Figure 9). Autour des gouttelettes, une couche de copolymère se forme, constituant une interphase. Lors du rapprochement de deux gouttes, cette couche crée de la répulsion stérique et empêche le drainage du film de matrice nécessaire à la coalescence. D'après les auteurs, la suppression de la coalescence est plus efficace avec des copolymères blocs de hautes masses molaires.

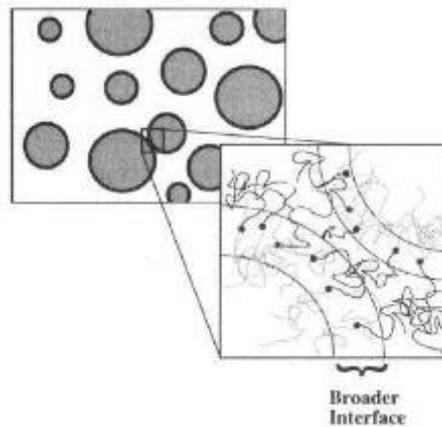


Figure 9 : Schéma de principe de l'action d'un agent compatibilisant de type copolymère à blocs, se plaçant à l'interface d'un mélange de polymères [20]

Du fait de l'inhibition de la coalescence, voire de sa suppression, par ce processus, les compatibilisants de type copolymère tendent à stabiliser la morphologie des mélanges formés. De plus, l'interphase créée par ces copolymères améliore notablement la cohésion interfaciale du mélange. Capable de mieux transmettre et dissiper les contraintes entre les deux phases, elle contribue ainsi fortement à l'amélioration des performances mécaniques du matériau, en complément de la diminution des tailles et d'une bonne dispersion des nodules.

Outre les copolymères à blocs, des particules minérales peuvent également être employées pour compatibiliser des mélanges de polymères incompatibles. Leur utilisation et leurs spécificités seront développées dans le paragraphe « III.2.2. Effets sur la morphologie ».

I.3.2.2. Compatibilisation réactive

La seconde méthode de compatibilisation des mélanges de polymères, la plus utilisée actuellement, est la compatibilisation réactive. Elle consiste à ajouter des polymères fonctionnalisés adéquats, capables de réagir chimiquement au cours du procédé avec au-moins l'une des phases du mélange à compatibiliser. La réaction mise en jeu permet, communément lors du mélange à l'état fondu par extrusion, de former in situ un copolymère compatibilisant à l'interface entre les deux phases par liaisons covalentes, et plus rarement par liaisons ioniques. Il est également possible d'ajouter des molécules de faible masse molaire, telles que des peroxydes ou des composés bifonctionnels, qui créeront des liaisons covalentes avec chacun des polymères du mélange. Ce type de composé est qualifié d'agent de couplage.

La localisation à l'interface du copolymère formé lui permet d'agir selon des mécanismes similaires à ceux décrits précédemment pour la compatibilisation non réactive, entraînant la formation d'une fine morphologie.

La compatibilisation réactive présente deux avantages importants : le compatibilisant est formé directement au niveau de l'interface entre la matrice et la phase dispersée et une seule étape de mise en œuvre est nécessaire. Une grande variété de structures de compatibilisants peut ainsi être formés, dont la Figure 10 fournit une liste non exhaustive [12]. Ces réactions ont pour caractéristiques d'être rapides et irréversibles, en impliquant des groupes fonctionnels très réactifs. Cela aura pour effet de créer des structures stables, et constitue le critère déterminant pour sélectionner le polymère fonctionnalisé adéquat. L'un des types de polymères fonctionnalisés les plus fréquemment rencontrés sont ceux greffés avec de l'anhydride maléique.

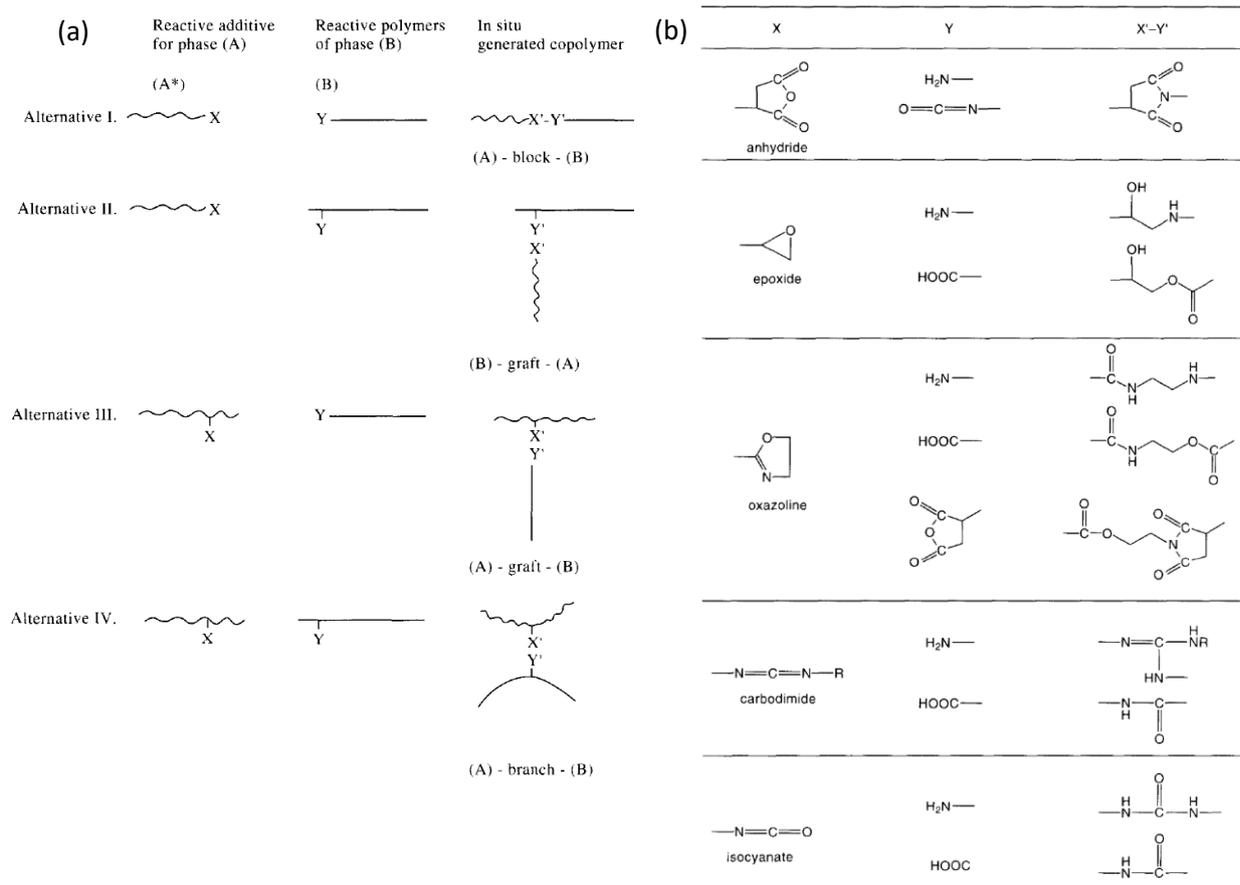


Figure 10 : Types de structures des copolymères formés par compatibilisation réactive (a) et groupes réactifs mis en jeu (b)

Dans le cas des mélanges à base de polyesters et/ou de polyamides, des réactions intramoléculaires, dites d'interchange, entre les constituants du mélange peuvent avoir lieu sous l'effet de la température, lors de leur mise en œuvre à l'état fondu. Celles-ci peuvent être favorisées par ajout d'un catalyseur. La Figure 11 représente l'ensemble des réactions possibles entre deux polyesters (PE), deux polyamides (PA) et un polyester et un polyamide. La multitude de ces réactions, de type polycondensation, sont susceptibles de toutes se produire en même temps. Au vu de la similitude dans les produits formés, il est souvent difficile de les différencier, et de prouver l'occurrence de la réaction d'interchange ester-amide.

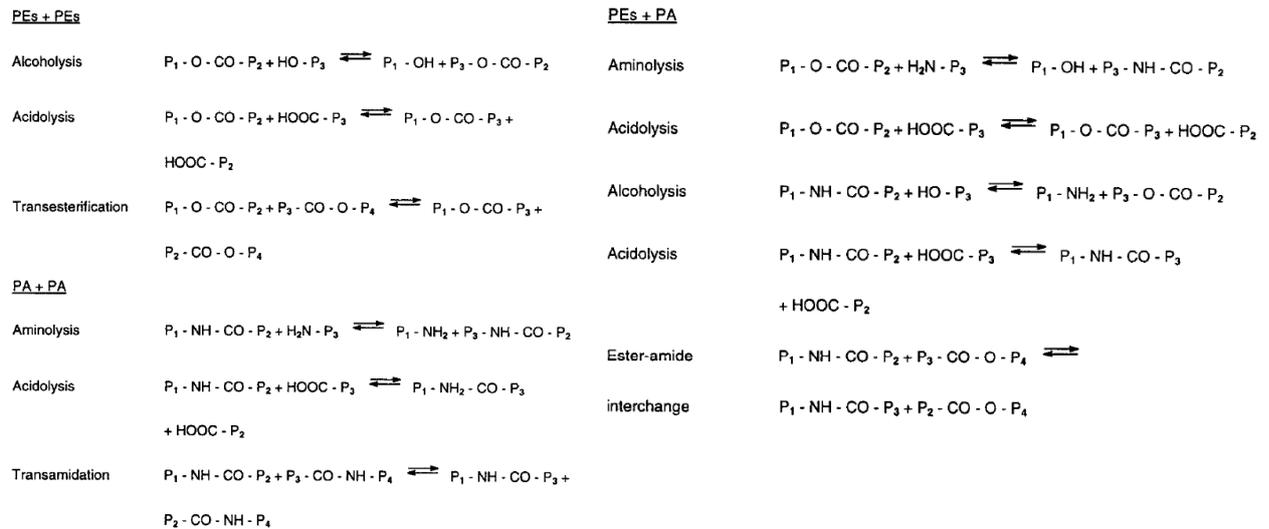


Figure 11 : Réactions d'interchange possibles entre polyesters et polyamides [12]

Un certain nombre de travaux ont tout de même réussi à produire des mélanges polyester/polyamide compatibilisés par ce type de réactions catalysées (ou non). On citera notamment les travaux de Pillon et Utracki [29], qui ont démontré l'efficacité, bien que limitée, de cette méthode pour un mélange PET/PA6,6 50/50. La formation de copolymères ester amides en tant que produits de réactions d'interchange, à hauteur de 2,3% de la masse totale, a en effet été détectée par le biais de la 1H RMN. Cela a été rendu possible par l'ajout de 0,2% d'acide paratoluènesulfonique (APTS) comme catalyseur dans les conditions d'extrusion suivantes : 305-325°C, 10 tours/min, 4 min de temps de séjour. Le diamètre moyen des nodules sphériques de PA6,6 dispersés dans la matrice PET a été réduit à 8 μm , alors qu'il était de 14 μm dans le mélange non compatibilisé. Néanmoins, les auteurs n'ont observé que peu d'amélioration de l'allongement à la rupture pour le mélange compatibilisé.

Plus récemment, Yao et al. ont également démontré l'efficacité de l'APTS comme catalyseur de réactions d'interchange dans un mélange poly(butylène succinate) (PBS) / poly(hexaméthylène isophthalamide-co-téréphthalamide) (PA6IcoT) produit par extrusion bi-vis [30]. Les auteurs ont étudié l'influence de la composition du mélange sur l'avancement de la réaction et la structure des copolymères obtenus. Ils ont trouvé que le caractère aléatoire dans la structure des copolymères augmente avec l'avancement de la réaction, pour atteindre un maximum pour un mélange PBS/PA6IcoT 50/50.

Nous allons maintenant focaliser notre attention sur le mélange PLA/PA11 et ses propriétés, qui fait l'objet de nos travaux, et examiner en particulier les techniques de compatibilisation utilisées dans la littérature, mais aussi les études relatives au développement de nanocomposites. Mais au préalable, nous allons exposer les caractéristiques et propriétés du PLA et du PA11, et nous recenserons les travaux portant sur la mise en œuvre de nanocomposites à matrice PLA et l'ignifugation de ces polymères.

II. État de l'art sur le PLA, le PA11 et leurs mélanges

II.1. PLA

L'acide polylactique, ou polylactide (PLA), occupe l'une des places les plus importantes sur le marché des biopolymères, parce qu'il est produit à partir de ressources renouvelables comme la betterave à sucre ou l'amidon de maïs. Le PLA est ainsi biosourcé et potentiellement biodégradable, car il est assimilable par les micro-organismes sous certaines conditions. C'est un polymère thermoplastique, amorphe ou semi-cristallin, utilisé dans de nombreux domaines d'application : biomédical, emballage alimentaire, film agricole, fibres textiles, etc. À l'échelle industrielle, son principal fournisseur mondial est la société NatureWorks, basée aux Etats-Unis.

II.1.1. Synthèse

Le PLA est issu de la polymérisation de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropionique). Cette molécule est l'acide α -hydroxylé le plus simple avec un carbone asymétrique; de ce fait, il existe sous deux configurations optiquement actives: D(-) et L(+) (cf. Figure 12 a). Ces deux stéréo-isomères sont produits dans les systèmes bactériens, alors que seul l'isomère L (+) est produit chez les mammifères, ce dernier étant la forme la plus abondante dans la nature. L'acide lactique peut-être obtenu par fermentation de carbohydrates (sucres ou amidon) ou par synthèse chimique, la voie majoritairement employée étant celle de la fermentation.

Il existe trois voies de synthèse du PLA : la polymérisation par condensation directe, celle par condensation déshydratante azeotropique ou bien celle passant par la formation puis l'ouverture de cycle du lactide (cf. Figure 13). Ces trois méthodes permettent de produire du PLA de haute masse moléculaire supérieure à 100 000 Daltons (1 Da = 1.00794 unité de masse atomique).

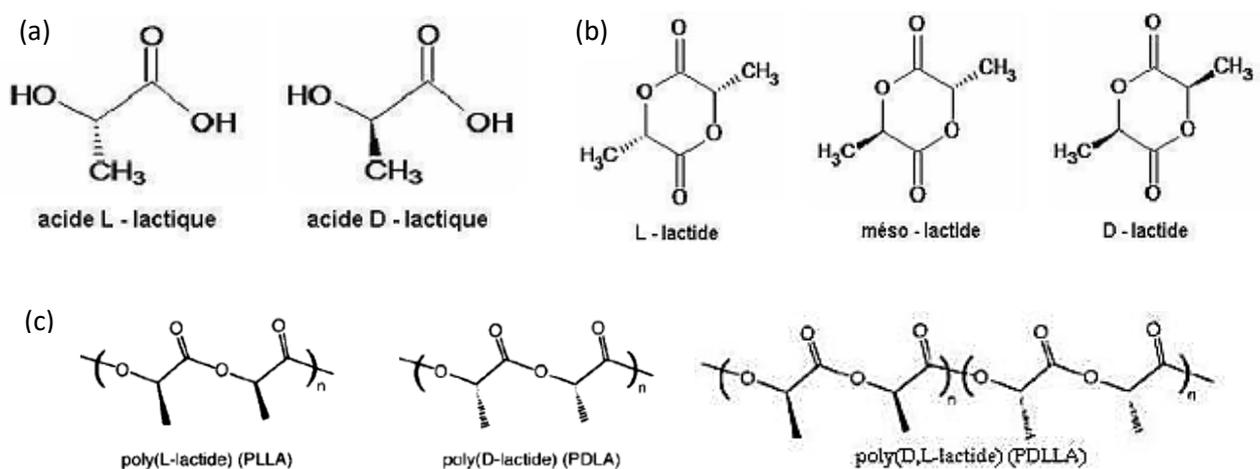


Figure 12 : Stéréo-isomères (a) de l'acide lactique, (b) du lactide, (c) du PLA

La méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie est la polymérisation par la formation puis l'ouverture de cycle du lactide, brevetée par Cargill Inc. en 1992, car elle présente le meilleur rendement en comparaison des deux autres méthodes. Le lactide est un dimère cyclique de l'acide lactique, formé par dépolymérisation sous pression réduite d'un prépolymère de PLA de bas poids moléculaire (1000-5000 Da). Tout comme l'acide lactique, le lactide peut se présenter sous différentes formes de stéréo-isomères selon la condensation mise en jeu : L-lactide (deux molécules de acide L-lactique), D-lactide (deux molécules de acide D-lactique) et méso-lactide (une molécule d'acide D-lactique et une molécule d'acide L-lactique) (cf. Figure 12 b).

Suite à une distillation sous vide des lactides destinée à les séparer, on peut ainsi obtenir un PLA de haute masse molaire (>100000 Da) avec une pureté optique bien contrôlée via une polymérisation par ouverture de cycle catalysée. En fonction des isomères de lactide impliqués dans cette étape, le PLA peut être produit sous différentes configurations de structure définie (cf. Figure 12 c). Les PLA commercialisés sont généralement des copolymères de PLLA et de PDLA.

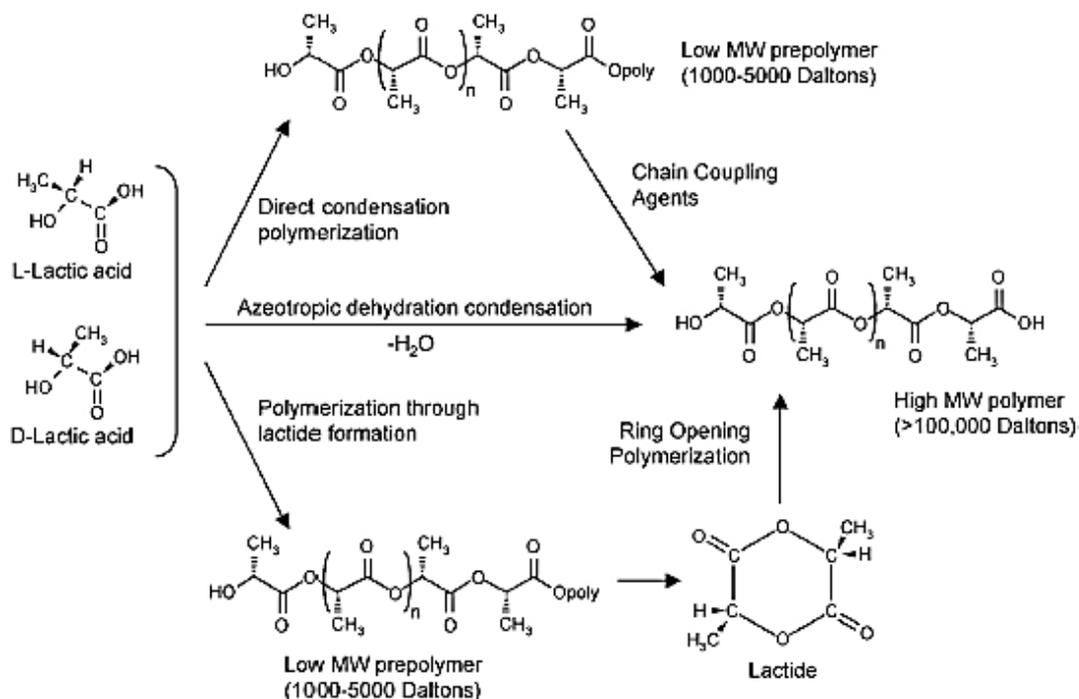


Figure 13 : Voies de synthèse du PLA [31]

La mise en œuvre, la cristallisation et la dégradation du PLA dépendent de la structure et de la composition des chaînes et en particulier du ratio des énantiomères L et D de l'acide lactique. La structure stéréochimique du PLA peut être modifiée par copolymérisation de mélanges de différents isomères de lactide (L-, D-, méso-lactide). Les polymères ainsi obtenus sont amorphes ou semi-cristallins avec une température de fusion allant de 130 à 185°C [32].

L'homopolymère isotactique PLLA, synthétisé uniquement à partir de L-lactide, est un matériau semi-cristallin avec la température de fusion la plus élevée, tandis que les copolymères de PLA avec des taux importants d'isomères D ont une température de fusion plus faible et une vitesse de cristallisation beaucoup moins élevée ; on considère qu'ils sont totalement amorphes à partir d'un taux d'isomère D compris entre 12 et 15% [32].

II.1.2. Propriétés

Comme tout polymère, les propriétés du PLA dépendent grandement de la structure, amorphe ou cristalline, ainsi que des conditions de synthèse et de mise en œuvre. Comme nous venons de l'évoquer, le ratio des énantiomères L et D de l'acide lactique utilisé est un facteur déterminant, en plus de la masse molaire du PLA.

II.1.2.1. Structure et cristallisation

Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusque 40%. Les PLA constitués à plus de 93% de l'isomère L sont semi-cristallins, alors que ceux formés avec 50 à 93% de cet isomère sont complètement amorphes [33], [34].

Il peut cristalliser sous trois formes (α , β et γ) selon ses conditions de préparation. La forme α , la plus commune, est obtenue par cristallisation depuis l'état fondu (on parle de « cristallisation froide », également observable pour le PET) ou à partir de polymère en solution [35], [36]. La forme β peut être obtenue par étirage de fibres de PLLA à haute température avec un rapport d'étirage élevé [37]. Enfin, la forme γ peut être obtenue par cristallisation épitaxiale sur un substrat cristallin d'hexaméthylbenzène [38]. La structure α est la plus stable (Température de fusion $T_f = 185^\circ\text{C}$) comparée à la structure β ($T_f = 175^\circ\text{C}$). Kawai et al. [39] ont décrit une autre forme cristalline pour le PLLA : il s'agit d'une forme désordonnée, nommée α' , qui est obtenue à une température de cristallisation inférieure à 90°C , alors que le PLLA cristallise selon la forme α pour une température supérieure à 120°C . Zhang et al. [40] ont montré que la phase α' se transforme en phase α pendant le chauffage, entraînant lors de mesures de calorimétrie différentielle à balayage l'apparition d'un petit pic exothermique avant la fusion de la phase α .

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont identifié l'existence d'une fraction amorphe rigide dans plusieurs polymères, dont le PLA. Il s'agit de la partie de la phase amorphe qui ne relaxe pas au passage de la transition vitreuse [41]. Ainsi, le PLA peut être décrit selon un modèle à trois phases : la phase cristalline et deux fractions de phases amorphes : la fraction amorphe mobile et la fraction amorphe rigide [42], [43].

Un grand nombre d'études ont été réalisées, dans le but de modifier la cinétique de cristallisation du PLA et son taux de cristallinité. Pour cela, deux grandes stratégies ont été testées.

La première consiste à recuire le PLA, c'est-à-dire à l'exposer à une température comprise entre sa T_g et sa T_f pendant une durée définie. Comme cela a été évoqué précédemment, le PLA est sujet dans cet intervalle de température à un phénomène de « cristallisation froide ». Perego et al. ont ainsi pu accroître l'élasticité en flexion et en tension, tout comme la résistance au choc Izod et la stabilité thermique de pièces injectées en PLLA recuites à 105°C pendant 90 minutes [44].

La seconde permet d'accroître la cristallinité du PLA par ajout d'agents nucléants, destinés à augmenter sa densité de nucléation. Les agents nucléants sont en général des particules minérales, qui abaissent la barrière d'énergie libre de surface nécessaire à la nucléation et permettent à la cristallisation d'avoir lieu sous refroidissement à de plus hautes températures. Kolstad a par exemple montré que l'ajout de talc dans du PLLA modifie effectivement la vitesse de cristallisation de ce polymère [34]. Avec 6% de talc ajouté, le temps de demi-cristallisation à 110°C passe de 3 min à 25 s. Ce type d'effet ainsi que leur intensité dépend grandement de la nature chimique de l'agent nucléant. Introduite à 1% massique dans un PLA à 4,5% d'isomère D, la montmorillonite est moins efficace que le talc puisque le temps de demi-cristallisation relevé était de 30 min, alors qu'il était de 8 min avec le talc.

Différents auteurs ont également mis en évidence l'influence de la cristallinité sur les propriétés barrières du PLA. Tsuji et al. [45] ont montré que plus le taux de cristallinité du PLA est important, plus la perméabilité à la vapeur d'eau est faible. Par contre, aucun effet notable de la masse molaire et du ratio d'isomères L et D sur les valeurs de perméabilité n'a pu être mis en évidence. Courgneau et al. [46] et Guinault et al. [47] ont étudié les propriétés barrières du PLA à différents gaz (hélium et oxygène). Ils ont montré que la perméabilité à ces gaz diminuait légèrement avec le taux de cristallinité. En revanche, ils n'ont observé aucun effet du polymorphisme du PLA (cristallisation sous la forme α et α') sur ses propriétés barrières aux gaz.

II.1.2.2. Propriétés thermiques

Le caractère amorphe ou semi-cristallin est un critère déterminant du comportement physique du PLA. Cela se traduit par des différences de température caractéristiques des deux types de PLA, à savoir la température de transition vitreuse T_g et celle de fusion T_f , et donc à des profils thermiques différents. Il est donc essentiel de bien connaître ces transitions, afin de se placer dans les meilleures conditions de mise en œuvre et d'applications.

En dessous de la température de relaxation β à - 45°C (T_β), le PLA amorphe est complètement fragile. Entre T_β et T_g , le PLA amorphe subit un vieillissement physique et peut alors présenter une fracture fragile ou ductile. Le PLA est à l'état caoutchoutique jusqu'à sa fusion comprise entre 110 à 150°C (T_f).

Au-dessus de T_f , il devient visqueux jusqu'à une zone de température entre 215 et 285°C, à partir de laquelle il se décompose. Pour les PLA semi-cristallins, la transition fragile-ductile indiquée par la T_g diffère quelque peu, tout comme la T_f souvent bien plus élevée que pour le PLA amorphe [48].

Enfin, il faut noter qu'en fonction du taux d'isomère L incorporé dans le polymère, les températures de transition (T_g et T_f) évoluent : plus le taux d'isomère L, et donc de cristallinité, est élevé, plus ces températures sont importantes [33].

II.1.2.3. Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques du PLA dépendent de sa masse molaire, de la température et du taux de cisaillement appliqués pendant l'essai. Les PLA de hautes masses molaires ($M_w \approx 100\ 000 - 300\ 000$ Da) présentent une viscosité de 500 à 1000 Pa.s pour des taux de cisaillement de 10-50 s^{-1} . Ils se comportent comme des fluides non-newtoniens pseudo-plastiques. En revanche, les PLA de plus faible masse molaire ($M_w \approx 40\ 000$ Da) présentent un comportement quasi-newtonien à des taux de cisaillement typiques de l'extrusion de films [49]. À conditions de mise en œuvre identiques, les PLA semi-cristallins ont plutôt tendance à avoir une viscosité plus élevée que les PLA amorphes. Enfin, à taux de cisaillement élevé, la viscosité en fondu diminue considérablement, le PLA présentant alors un comportement rhéofluidifiant [50].

II.1.2.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA sont relativement variables selon sa cristallinité et donc sa structure. Pour avoir les meilleures propriétés mécaniques, il est ainsi préférable d'utiliser un PLA semi-cristallin (PLLA) plutôt qu'un PLA amorphe (PDLA). Le PLA semi-cristallin possède un module élastique de 3-4 GPa, une résistance à la traction de 50 à 70 MPa, mais une elongation à la rupture faible de l'ordre de 4%. Cette dernière propriété limite grandement son utilisation. En flexion, le PLA semi-cristallin présente un module de 5 GPa et une résistance de 100 MPa [51], [52].

Au regard du Tableau 1, le comportement mécanique du PLLA est proche de celui du PET en termes de résistance à la traction et de module élastique. On constate aussi que le faible allongement à la rupture en traction et la résistance au choc Izod entaillé du PLLA sont proches de ceux du polystyrène (PS). Les propriétés mécaniques du PLA sont également dépendantes de sa masse molaire. Il a ainsi été montré que le module élastique en traction du PLLA augmente d'un facteur 2, quand M_w passe de 50 à 100 kDa [52], et la contrainte à la rupture peut être multipliée par 10, de 15,5 à 150 MPa, pour une augmentation de M_w de 50 à 200 kDa [53].

Tableau 1 : Comparaison des propriétés du PLLA, du PS et du PET [54]

	PLLA	PS	PET
Densité	1,26	1,05	1,4
Résistance à la traction (MPa)	59	45	57
Module élastique (MPa)	3,8	3,2	2,8 - 4,1
Allongement à la rupture (%)	4 - 7	3	300
Choc Izod entaillé (J/m)	26	21	59
Température de fléchissement sous charge (°C)	55	75	67

Perego et al. [44] ont étudié l'effet de la masse molaire et de la cristallinité sur les propriétés mécaniques du polylactide. Ils ont montré que les propriétés des PLA de masse molaire plus élevée sont légèrement meilleures que celles des PLA de plus faible masse molaire. Ils ont également constaté que le PLLA recuit avait de meilleures propriétés mécaniques que le PLLA non recuit et ont expliqué cette différence par le taux de cristallinité plus important dû à l'étape de recuit.

La stéréocomplexation du PLA, c'est-à-dire l'association des formes énantiomères du PLA (PLLA, PDLA), par cristallisation depuis l'état fondu ou polymérisation est également un autre moyen d'aboutir à des propriétés mécaniques améliorées. Ceci est attribué à la formation de cristallites stéréocomplexes, donnant lieu à la réticulation entre des chaînes appartenant à différents domaines cristallins [55]–[57].

II.1.3. Mise en œuvre de nanocomposites

Comme nous venons de le voir, le PLA a des avantages du fait qu'il soit produit à partir de ressources renouvelables, biodégradable et biocompatible. Néanmoins, il possède de nombreuses faiblesses, en particulier du point de vue mécanique avec un faible allongement à la rupture et une tenue au choc limitée pour certaines applications, qui doivent être améliorées pour pouvoir rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques.

De nombreuses nanoparticules, telles que les silicates lamellaires, les nanotubes de carbone (CNT), le graphène, les silices ou bien encore les nanocristaux de cellulose, ont été incorporées dans le PLA, aussi bien pour renforcer des propriétés thermomécaniques, de perméabilité aux gaz, ou le comportement de cristallisation, que pour apporter de nouvelles fonctionnalités comme la résistance et la conductivité électrique. Une bonne partie des études se sont concentrées sur la préparation de nanocomposites PLA/argiles. Parmi elles, la montmorillonite organomodifiée (OMMT) en tant que silicate lamellaire ainsi que la sépiolite et l'halloysite comme silicates fibrillaires ont été étudiées.

Les nanocomposites PLA/OMMT ont été préparés principalement par mise en œuvre en voie fondue. La voie solvant, simple à mettre en œuvre, a tout de même été explorée par quelques auteurs. Par exemple, Krikorian et Pochan [58] ont étudié l'effet de la structure de trois OMMT (Cloisite 15A, 25A et 30B) sur le degré de dispersion et d'exfoliation des feuillets silicate dans une matrice PLLA. Au vu des résultats en DRX et des observations en microscopie électronique en transmission (MET), la meilleure dispersion a été obtenue avec la Cloisite 30B (C30B), conduisant à une structure exfoliée. Cela s'explique par le fait que des interactions favorables se sont formées entre les hydroxyles présents dans l'organomodifiant de la C30B et la fonction carbonyle du PLA. Les propriétés mécaniques du PLA ont alors été améliorées : avec l'ajout de 15% de C30B, le module d'Young a augmenté de 61%. L'effet de la miscibilité de l'organomodifiant est considéré plus important par les auteurs que l'élargissement de l'espace inter-lamellaire et de la quantité d'organomodifiant présente à la surface de la charge. C'est en jouant sur cet effet et les interactions entre le PLA et l'OMMT, que Wu et al. [59] sont également parvenus à une structure exfoliée. Les auteurs ont pour cela modifié de la montmorillonite avec des cations de bromure de n-hexadécyl triméthylammonium, puis du chitosane, avant d'introduire cette OMMT dans le PLA.

L'élaboration de nanocomposites PLA/OMMT par mise en œuvre en voie fondue a suscité l'intérêt de nombreux auteurs, qui ont cherché à établir des relations entre le degré de dispersion des silicates lamellaires dans le PLA et leurs caractéristiques (facteur de forme, nature et longueur de chaîne des organomodifiants, etc.). Bien que cette technique ne permette d'obtenir le plus souvent que des structures intercalées, des améliorations sensibles des propriétés mécaniques et physiques du PLA ont été obtenues. Par exemple, Sinha Ray et al. [60] ont préparé des nanocomposites à base de PLA et d'OMMT (modifiée par des cations triméthyl-octadécylammonium), dont l'intercalation des charges dans la matrice a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et la perméabilité à l'oxygène du PLA (cf. Tableau 2).

Tableau 2 : Propriétés obtenues par incorporation d'OMMT dans le PLA (d'après Sinha Ray et al. [60])

Propriétés	Neat PLA	PLA/montmorillonite nanocomposites
Storage modulus (GPa – 25 °C)	1.63	2.32
Flexural modulus (GPa – 25 °C)	4.8	5.5
Flexural strength (MPa – 25 °C)	86	134
HDT (°C)	76.2	94
O ₂ gas permeability coefficient (mL.mm m ⁻² day ⁻¹ MPa ⁻¹)	200	177

De sorte à délaminer davantage les feuillets de silicate dans le PLA, et espérer atteindre une structure totalement exfoliée, l'usage de compatibilisants, de plastifiants ou de polymères tels que du PCL (polycaprolactone), du PEG (polyéthylène glycol) et des formes oligomères de ces deux polymères a été testé sans grand succès [61]–[63].

On peut enfin noter que la compatibilisation réactive entre les chaînes de PLA et un organomodifiant contenant des groupes époxydes est une voie efficace pour obtenir une structure totalement exfoliée, produisant un nanocomposite aux propriétés mécaniques renforcées [64].

Quelques études se sont intéressées à l'incorporation de la sépiolite dans le PLA. Fukushima et al. ont préparé et caractérisé des nanocomposites à matrice PLA en présence de sépiolite et de C30B [65]. Les observations par MET de ces nanocomposites montrent que la sépiolite, sans avoir été modifiée chimiquement, se disperse aisément dans la matrice, sous la forme de petits faisceaux de fibres ou d'aiguilles individuelles. Cet excellent état de dispersion s'explique par la forte concentration en groupes hydroxyles à la surface de la sépiolite, favorisant d'importantes interactions entre le PLA et cette nanoparticule. Il en résulte des améliorations considérables des propriétés thermomécaniques apportées par cette nanoparticule.

Les nanotubes d'halloysite (HNT) retiennent depuis peu l'attention en tant que nanocharges, considérées comme une alternative potentielle aux silicates lamellaires organomodifiés [66]–[68]. Cette nanocharge possède d'intéressantes caractéristiques comme un lumen interne, un facteur de forme élevé et une faible densité d'hydroxyles de surface. D'après la littérature, la méthode privilégiée pour élaborer des nanocomposites PLA/HNT est la mise en œuvre par voie fondue. Elle permet d'atteindre un excellent état de dispersion, surtout avec l'ajout de HNT modifiés chimiquement qui permettent d'avoir une meilleure compatibilité avec la matrice PLA [69], [70].

II.1.4. Ignifugation

Étant donné son caractère biosourcé et biodégradable, le PLA est depuis longtemps employé dans des applications jetables telles que les emballages. Mais, pour des raisons environnementales, le PLA devient de plus en plus un matériau d'intérêt pour des applications plus durables, telles que les transports ou l'électronique. C'est pourquoi il s'avère désormais nécessaire d'améliorer sa réaction au feu, tout en préservant ses propriétés d'usage dans la durée.

Depuis une dizaine d'années, les recherches sur ce sujet se sont considérablement développées, selon plusieurs approches. La première d'entre elles est le mélange de polymères. En le mélangeant à un polymère possédant une stabilité thermique plus élevée, il est possible d'augmenter la température de dégradation thermique d'un polymère [71]. Des travaux sur des mélanges de PLA et de polycarbonate (PC) ont par exemple été réalisés [72], [73]. Bien qu'un phénomène d'intumescence, c'est-à-dire d'expansion de la couche protectrice formée, ait été constaté, les effets concernant l'amélioration de la résistance au feu se sont montrés limités.

La démarche la plus répandue reste néanmoins l'utilisation de retardateurs de flamme (RF) conventionnels intégrés dans la masse. Nishida et al. ont montré des propriétés feu améliorées lorsque de l'hydroxyde d'aluminium (ATH) était incorporé dans du PLA [74]. Les taux de charge très importants utilisés (50% à 65%) laissent cependant penser que ce résultat est lié à des mécanismes physiques, moins efficaces que les mécanismes de nature chimique. L'incorporation de composés bromés et de triphénylphosphate (TPP) sur des textiles polylactides conduit à une diminution de l'inflammabilité et une amélioration des propriétés feu [75].

Une large partie des travaux présents dans la littérature sont dédiés à l'étude de différents systèmes RF intumescents, le plus souvent à base de polyphosphate d'ammonium (APP) utilisé comme source d'acide [76]. Réti et al. ont étudié la combinaison d'APP (à hauteur de 30%) avec du pentaérythritol, de la lignine ou de l'amidon (à hauteur de 10%) [77]. Les résultats obtenus au cône calorimètre à une irradiance de 35 kW/m² montrent que ces systèmes RF intumescents permettent d'avoir une masse de résidu équivalente à la moitié de la masse initiale de l'échantillon. Cela s'accompagne d'une réduction du pic HRR (*'Heat Release Rate'* – débit calorifique) de 325 jusqu'à 193 kW/m² et d'une augmentation du temps d'ignition de 72 jusqu'à 93 s, pour le meilleur système avec de l'amidon.

Quelques travaux se sont intéressés à l'ajout d'un seul RF spécialement synthétisé pour obtenir de l'intumescence. Zhan et al. ont par exemple synthétisé un système intumescent à base de pentaérythritol phosphoré spirocyclique et de mélamine [78]. En intégrant 25% de cet additif dans du PLA, l'obtention d'un indice limite d'oxygène de 38% volumique fut atteint, permettant de satisfaire au niveau V0 du test UL-94. On peut également mentionner Xuan et al., qui ont synthétisé un retardateur de flamme intumescent à partir de pentaérythritol et de trichlorure de phosphoryle [79]. Dans chacun de ces cas, l'intumescence présente de très bons résultats pour l'amélioration de la réaction au feu des matériaux, tant en termes de réduction d'inflammabilité qu'en termes de réduction du flux de chaleur dégagé lors de la dégradation thermique dans des conditions d'incendie. Bien que marginale, l'ajout de nanoparticules seules comme agent RF mérite d'être mentionné. Par exemple, Stoclet et al. reportent que l'ajout de 17% d'halloysite dans le PLA réduit de 40% l'intensité du pic HRR, comparé à celle du PLA pur [80].

Pour créer un effet de synergie et accentuer les actions d'inhibition du feu, certains travaux ont été consacrés à la combinaison de nanoparticules avec des retardateurs de flamme conventionnels [81]. Les OMMT sont les principales nanoparticules utilisées dans de tels systèmes. La combinaison d'APP avec de la mélamine et des OMMT ont été étudiés avec succès par Fontaine et al. [82]. Par test au cône calorimètre à une irradiance de 35 kW/m², il a été observé qu'un matériau à matrice PLA composé de 25% d'APP et 5% de mélamine conduit à un pic HRR extrêmement faible de 40 kW/m². L'ajout d'1% de Cloisite 30B comme OMMT conduit à un matériau quasi ininflammable satisfaisant au niveau V0 du test UL-94.

Les hydroxydes double lamellaire (LDH) ont été employés comme alternative aux OMMT [83]. De-Yi Wang et al. ont étudié des formulations à base de PLA, d'APP, de pentaérythritol et de 2% de zinc ou de magnésium aluminium hydroxydes double lamellaires (Zn-Al-LDH et Mg-Al-LDH) [84]. Ces composites contiennent un total de 25% de charges. Les courbes HRR obtenus par microcalorimétrie de combustion (PCFC) montrent une réduction significative du pic HRR, en particulier avec le Zn-Al-LDH. Dans le même temps, la température de ce pic est malheureusement réduite.

D'autres nanoparticules de géométrie non lamellaire ont également été testées dans des systèmes RF pour le PLA. Fox et al. ont utilisé du POSS ("*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*"), un composé organosilicié constitué d'une cage inorganique Si_8O_{12} d'un diamètre de l'ordre de 0,5 nm, modifié avec des nanofibrilles de cellulose (NFC), en tant qu'agent de charbonnement dans un système RF intumescent [85], [86]. Le comportement au feu de formulations de PLA contenant cet agent a été comparé à celui de compositions contenant du pentaérythritol ou des NFC. Le réseau réticulé formé entre la cellulose, le POSS et le PLA permet d'obtenir des propriétés au feu, mais également rhéologiques et mécaniques, améliorées comparées aux autres systèmes étudiés par les mêmes auteurs. Murariu et al. ont par ailleurs introduit du graphite expansé dans le PLA [87]. Il a été montré que l'ajout de 6% de graphite expansé conduit à une réduction de 30% du pic HRR.

II.2. PA11

Le polyamide 11 (PA11) est un polymère technique semi-cristallin appartenant à la famille des polyamides aliphatiques linéaires. Il est fabriqué à partir de l'acide ricinoléique contenu dans l'huile de ricin, matière première d'origine renouvelable. Celle-ci est extraite des graines du ricin, un arbrisseau cultivé principalement au Brésil, en Inde et en Chine [88]. De ce fait, le PA11 est biosourcé, sans toutefois être biodégradable. Le PA11 est produit par la société française Arkema, sous le nom commercial Rilsan®.

Ses excellentes propriétés thermiques et mécaniques en font un matériau de choix pour une grande variété de secteurs d'applications :

- Automobile : circuit d'essence, câble de frein...
- Sport : chaussure de sport, raquette de tennis, ski...
- Médicale : cathéters, poche de nutrition ou de perfusion...
- Aérospatiale : câble électrique, tuyau hydraulique
- Industrie : pneumatique, câble optique, connectique...
- Industrie pétrolière : conduite de gaz ou pétrole, flexible pour applications *off-shore* ou *on-shore*...
- Industrie agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires...
- Textile : brosses, filtres

II.2.1. Synthèse

Les polyamides résultant de la réaction de polycondensation d'une diamine et d'un diacide carboxylique. C'est ainsi qu'à partir de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique, Carothers, lors de ses travaux dans les années 1930 pour la compagnie DuPont, synthétisa le polyamide 6-6.

Plus connus sous le nom de Nylon, les polyamides connurent dès lors un développement rapide pour des applications textiles, du fait de leur température d'utilisation élevée et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Dans la foulée de ses premiers travaux, Carothers parvint à fabriquer le PA11 en 1935, mais ce n'est qu'en 1938 en France, que J. Zeltner eut le premier l'idée de produire l'acide amino-11-undécanoïque, monomère du PA11, à partir d'un coproduit non valorisé résultant du craquage de l'huile de ricin [89]. Le PA11 n'est ensuite véritablement produit à l'échelle industrielle en France qu'à partir de 1955.

Le monomère du PA11 est préparé à partir de d'huile de ricin, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Celui-ci, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH₄OH permet d'obtenir l'acide ω-amino undécanoïque (cf. Figure 14). Le PA11 est ensuite préparé par auto-condensation de cet acide, présentant dans sa structure les deux groupes réactifs acide carboxylique et amine nécessaires, sous azote, à une température de 250°C à 280°C environ, comme représenté sur la Figure 15.

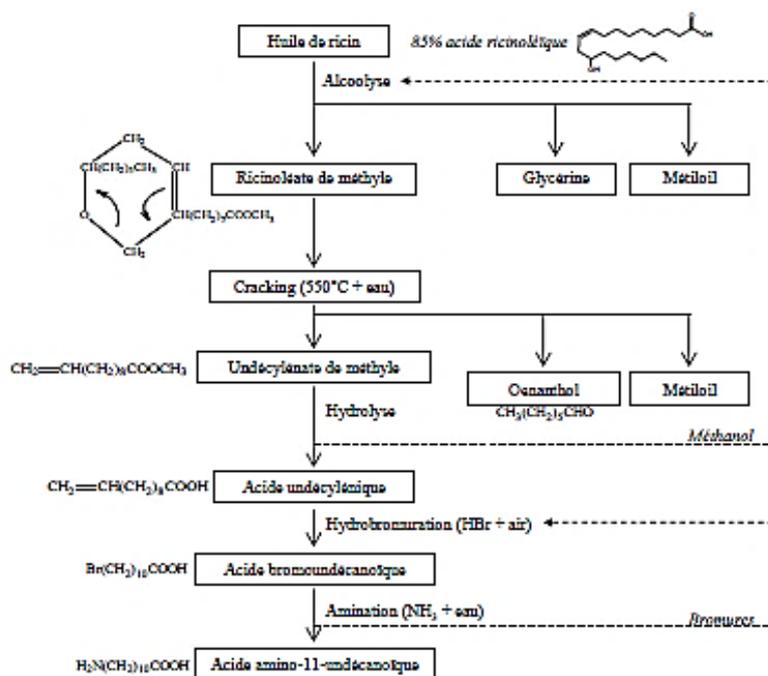


Figure 14 : Production de l'acide amino-11-undécanoïque

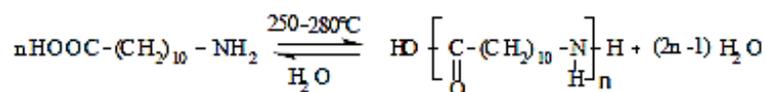


Figure 15 : Synthèse du PA11 par auto-condensation de l'acide amino-11-undécanoïque

II.2.2. Propriétés

II.2.2.1. Structure et cristallisation

Le PA11 est un polymère semi-cristallin, avec un taux de cristallinité total d'environ 20% [90]. Il se compose ainsi de 2 phases : l'une amorphe désordonnée et l'autre cristalline ordonnée, que nous allons décrire à présent.

Un matériau est qualifié de cristallin si l'arrangement de ces atomes est organisé selon un réseau, constitué d'un motif de répétition dans les trois dimensions de l'espace. Dans le cas des polymères, c'est l'organisation de ses chaînes macromoléculaires à l'état solide selon une certaine orientation et une épaisseur donnée qui va définir l'état cristallin de celui-ci. Mais, tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle régulière et symétrique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes (liaisons hydrogène) sont enclines à former des zones cristallines. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans ces parties cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétiquement le plus stable, lors du refroidissement du polymère depuis l'état fondu.

Cela est bien le cas du PA11, puisque dans les polyamides des interactions se créent entre les groupements amine et carbonyle sous la forme de liaisons hydrogène entre chaque chaîne. Ces liaisons hydrogène régissent la morphologie de ces conformations.

Les chaînes de PA11 peuvent s'assembler selon deux conformations possibles, représentées à la Figure 16 :

- Parallèle : Les chaînes se superposent à distance fixe tout en gardant leur orientation.
- Antiparallèle : Les chaînes se superposent à distance fixe en se mettant tête-bêche, l'orientation changeant à chaque chaîne.

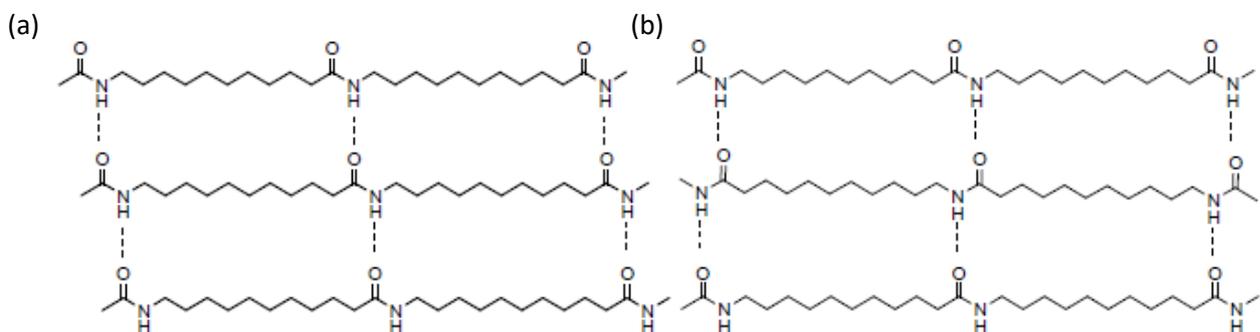


Figure 16 : Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11 : Parallèle (a), Antiparallèle (b)

Il a été montré par diffraction des rayons X que seule la conformation parallèle est présente dans le PA11 [91], [92].

Cette conformation parallèle des chaînes se fait dans un plan. À une plus grande échelle, ces plans vont s'empiler, pour former des lamelles cristallines, qui se replient pour former des sphérolites. Par microscopie optique en lumière polarisée, Magill et al. [93] ont observé les sphérolites formés dans un film de faible épaisseur de PA11 refroidi depuis 230°C jusqu'à l'ambiante (cf. Figure 17 a). Ils montrent que les lamelles sont constituées d'un empilement de plans (010) perpendiculairement au rayon du sphérolite, et que la phase amorphe du PA11 se compose d'une partie inter-lamellaire (25%) (cf. Figure 17 b) et d'une autre inter-sphérolitique (75%). Ils mettent enfin en évidence des anneaux, particulières aux sphérolites du PA11, qui peuvent s'expliquer par la forme en hélice des lamelles, causée par la tension coopérative inter-lamellaire.

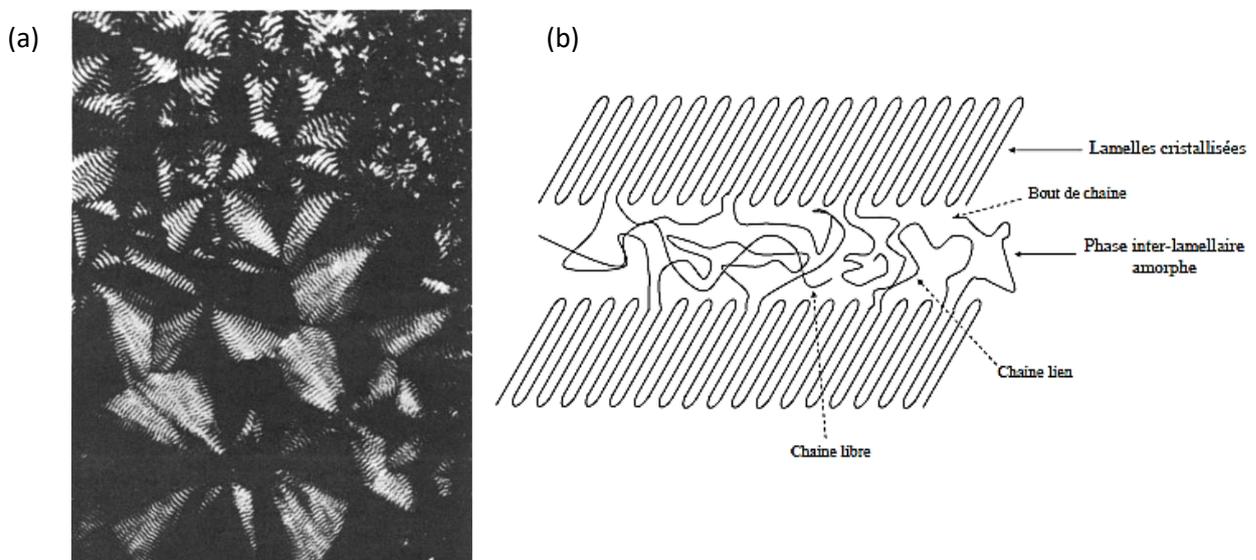


Figure 17 : (a) Observation des sphérolites du PA 11 en lumière polarisée avec polariseur et analyseur croisé [89] ; (b) Organisation des chaînes de PA11 dans les sphérolites

La partie inter-lamellaire amorphe présente des chaînes liens formant des liaisons entre les lamelles. Ces dernières peuvent être décrites par deux modèles qui sont fonctions du rapport de la quantité de chaînes liens sur la quantité de repliements [94] : le modèle « *switchboard* » si la phase amorphe inter-lamellaire contient beaucoup de chaînes liens, et le modèle lamellaire si la phase amorphe inter-lamellaire contient peu de chaînes liens. D'après une étude par SAXS du PA11 réalisée par Dosière et Point [94], peu de chaînes liens sont présentes dans la partie amorphe inter-lamellaire, ce qui permet de retenir le modèle lamellaire pour caractériser cette phase. Les auteurs ont également pu estimer une épaisseur de lamelle cristalline du PA11 égale à 7,3 nm.

II.2.2.2. Propriétés thermiques

Dans un polyamide, la température de transition vitreuse (T_g) dépend de la raideur des chaînes et de la densité des liaisons hydrogène. Les valeurs relevées dans la littérature sont assez disparates, dépendantes de la technique et des conditions expérimentales utilisées. Suivant les sources, la T_g du PA11 a été estimée entre 30 et 40°C [95]–[97]. La température de fusion du PA11 a quant à elle été évaluée entre 180 et 200°C.

Il est important de noter l'influence de l'humidité sur les propriétés thermiques des polyamides. En effet, les polyamides sont particulièrement hygroscopiques. Le taux d'absorption d'eau dépend du taux de cristallinité, puisque les molécules d'eau vont uniquement atteindre les phases amorphes [98]. La présence d'eau dans les polyamides a pour conséquence d'augmenter la mobilité des chaînes, et donc de diminuer la T_g : pour le PA11, la T_g passe ainsi de 45°C à 25°C avec 1% d'eau [99].

Trois relaxations viscoélastiques sont visibles par la technique de DMA (*'Dynamic Mechanical Analysis'*). La relaxation α met en jeu des segments de chaîne assez longs, et est associée à la transition vitreuse du matériau. La seconde transition, appelée β , vers -60°C, n'a pas d'origine clairement établie [100] et n'apparaît pas chez tous les polyamides. Elle semble liée à la présence de fonctions amides relativement libres et de liaisons hydrogène entre chaînes. La relaxation γ apparaît à des températures plus basses, autour de -133°C. On l'associe généralement aux mouvements de relaxation des portions méthylène présentes entre les groupements amide.

La température, le taux d'humidité relative, ou plus généralement la présence d'une molécule plastifiante, sont les principaux paramètres qui induisent des changements sur les conformations des chaînes ou les interactions entre elles, sur leur mobilité, et donc sur les températures des relaxations α , β , et γ .

II.2.2.3. Propriétés rhéologiques

Tout comme le PLA, le PA11 se comporte comme un fluide non-newtonien pseudo-plastique, dont la viscosité diminue considérablement à taux de cisaillement élevé, présentant alors un comportement rhéofluidifiant.

Selon l'atmosphère et l'humidité à laquelle il est exposé, la viscosité du PA11 en fonction de la fréquence évolue de manière très différente, comme ont pu en rendre compte Filipone et al., dans leurs travaux relatifs à l'étude du suivi de la dégradation thermo-oxydative du PA11 par rhéologie à résolution dans le temps [101]. Sous azote, une augmentation de la viscosité assez linéaire est observée, avec une pente d'autant plus importante que le temps d'exposition est long. Sous air, une augmentation de la viscosité est également observée, mais avec une rupture de pente marquée à des fréquences inférieures à 1 rad/s.

Ces évolutions sont reliées à des modes de dégradations différents, comme ont pu en déduire les auteurs à partir de mesures de la masse molaire. Sous air, trois processus de dégradations thermo-oxydatives distinctes ont lieu, à savoir de la post-condensation, une scission des chaînes et de la réticulation. En revanche, sous atmosphère inerte avec l'azote, seule la post-condensation se produit en tant que mécanisme majoritaire. Cette évolution peut être due à une augmentation de la masse molaire [102].

Acierno et Puyvelde ont également observé l'occurrence de ce phénomène pour un essai isotherme (cf. Figure 18 a). L'augmentation de la viscosité au cours du temps conséquente est d'autant plus rapide que la température est élevée [103]. La quantité d'eau résiduelle, aussi faible soit elle, influe également sur l'évolution de la viscosité (cf. Figure 18 b).

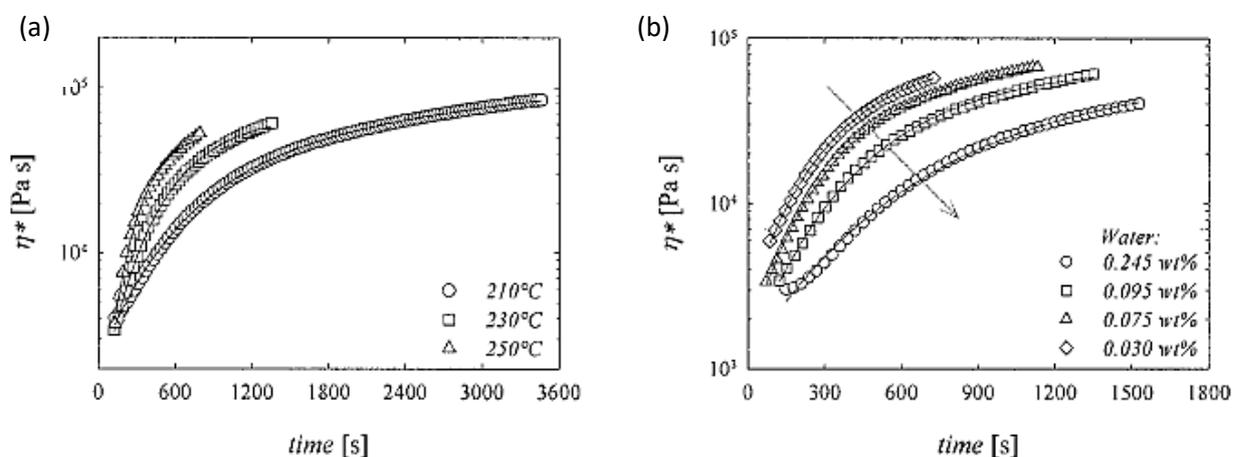


Figure 18 : Évolution de la viscosité d'un PA11 mesurée par rhéométrie plan-plan en fonction du temps et (a) de la température, (b) de la quantité d'eau résiduelle à 230°C [103]

II.2.2.4. Propriétés mécaniques

Les polyamides ont de bonnes propriétés mécaniques se manifestant sous différents aspects :

- une rigidité et une résistance mécanique élevées ;
- des bonnes résistances aux chocs et à l'abrasion, un faible coefficient de frottement ;
- une bonne résistance au fluage (en l'absence de surcharge, la déformation est peu modifiée après l'allongement élastique initial).

Le Tableau 3 présente les propriétés mécaniques en traction de plusieurs polyamides ainsi que celles du polypropylène (PP) et du PLA. En comparaison des autres polyamides aliphatiques, le PA11 se caractérise par une déformation à la rupture plus élevée de 300%, mais une contrainte à la rupture et un module d'Young plus faibles, de l'ordre de 60 MPa et 1,3 GPa respectivement.

Cela s'explique par la longueur plus importante de sa chaîne carbonée le rendant plus flexible, ainsi qu'un taux de cristallinité plus faible le rendant plus fragile. Les propriétés du PA11 restent supérieures à celles du PP, sauf pour le module d'Young.

Tableau 3 : Propriétés mécaniques en traction des polyamides aliphatiques et du PP [104]

	PA12	PA11	PA6-10	PA6	PA6-6	PA4-6	PP	PLA
σ_{ult} (MPa)	45-60	37-65	40-60	80	85	100	32-38	75
ϵ_{ult} (MPa)	250	310	140	50	45	30	100-170	2,4
E (GPa)	1,1	1,3	1,5	1,2	1,8	3,3	1,7	3,4

La résistance mécanique en traction des polyamides varie avec la teneur en humidité : elle s'amoinde d'autant plus que celle-ci est élevée. En effet, il est bien connu que l'eau peut avoir une action physique sur les polymères, en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires, ce qui engendre leur écartement et plus globalement un gonflement du polymère : c'est le phénomène de plastification.

Celui-ci affecte aisément les polyamides ; l'eau ayant une bonne affinité avec les polyamides, elle peut s'insérer entre les chaînes appartenant à la phase amorphe, plus facile d'accès pour les molécules d'eau de petite taille. La plastification étant réversible à faible température, il est possible d'y remédier en séchant les polyamides avant toute opération de mise en œuvre. De par sa structure chimique avec une longue chaîne carbonée hydrophobe, le PA11 demeure néanmoins avec le PA12 le moins sensible à l'humidité.

Le PA11 présente enfin une très bonne résistance à la propagation de fissures lors d'impact ainsi qu'à l'abrasion avec un faible coefficient de friction. Cela est dû à une parfaite finition de surface plus lisse en comparaison des autres polyamides [105].

II.2.3. Ignifugation

Très peu d'études se sont penchées sur l'ignifugation du PA11. Cela est sans doute dû au fait que les applications de ce polymère ne nécessitent pas de réaction au feu particulière, et que le PA6 le supplante davantage pour les applications en ayant besoin. De plus, même si la structure chimique du PA11 comportant une longue chaîne carbonée peut être assimilée à celle des polyoléfines, il n'est pas possible d'appliquer le même type de stratégie à cause de la sensibilité à l'eau du PA11. Un certain nombre de RF utilisés dans les polyoléfines libèrent en effet de l'eau, tels que les hydroxydes doubles lamellaires (LDH), afin de ralentir la dégradation thermique. Cela ne rend pas l'ignifugation du PA11 aisée.

On peut tout de même mentionner les travaux de Levchik [106] qui se sont intéressés à l'influence de l'APP sur le comportement au feu du PA11. Ces travaux ont consisté en une étude mécanistique et cinétique, qui montre que l'APP modifie la voie de dégradation thermique du PA11, par l'abaissement de sa température de décomposition et la modification de la nature chimique des composés volatils dégagés.

Les nitriles α - et β -insaturés constituent ainsi les principales espèces volatiles et aucune espèce hydrocarbonée, habituellement émises lors de la dégradation du PA11 pur, n'est formée en présence d'APP. Malgré la formation d'un char intumescent, l'APP ne semble pas avoir d'impact significatif sur la quantité de résidu formé. Le mécanisme proposé pour l'interaction entre l'APP et le PA11 passe par la formation de liaisons phosphate esters intermédiaires qui se décomposent par la suite.

Quelques études relatives à l'ajout de nanoparticules en vue d'ignifuger le PA11 méritent également d'être citées. Il a ainsi été montré que les nanotubes de carbone multi-parois, ajoutés à 1% massique, permettent d'augmenter de 20°C la température de décomposition thermique [107]. À l'inverse, l'ajout de nanofibres de carbone seul à 5% n'affecte pas de manière sensible la stabilité thermique du PA11. L'association d'un RF (25%) avec des nanofibres de carbone (5%) conduit en revanche à l'amélioration de la température de décomposition [108]. La même étude montre un effet négligeable des nanoparticules de silice sur les propriétés de dégradation thermique et de comportement au feu du PA11. Nous citerons enfin le fait que l'ajout de boehmite, un hydroxyde d'aluminium composant la bauxite, sous la forme de nanofibres à 10 et 30% dans le PA11 conduit à une réduction significative du pic HRR et de la perte de masse du PA11 [109]. Mais, dans le même temps, cet ajout n'est pas favorable à un retard au feu, puisque le temps d'ignition du PA11 chargé nanoboehmite est réduit comparé à celui du PA11 pur.

II.3. Mélanges et composites PLA/PA11

Cette partie se focalise sur les mélanges PLA/PA11, qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre du présent manuscrit, ainsi que sur les nanocomposites ayant pu être étudiés dans la littérature. Mais, au préalable, nous allons dresser un état de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et de PA11 avec d'autres polyamides et polyesters respectivement. Cette démarche nous donnera un aperçu complet des propriétés de ces mélanges et des techniques de compatibilisation mises en place, et pourra nous servir de base quant au choix de la meilleure méthode à adopter dans nos travaux.

II.3.1. Mélanges polyesters/polyamides à base de PLA ou de PA11

II.3.1.1. Mélanges de PLA avec des polyamides

Le PLA a des propriétés mécaniques parfois trop faibles pour rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques. En particulier, l'allongement à la rupture, la résistance au choc et la ténacité nécessitent d'être améliorées, afin de pouvoir utiliser le PLA pour certaines applications nécessitant des propriétés mécaniques spécifiques. Pour ce faire, une des méthodes les plus utilisées et les plus étudiées est le mélange de PLA avec d'autres polymères.

Les polyamides font partie des thermoplastiques techniques les plus largement utilisés – dans des secteurs comme l’automobile, l’électronique ou bien encore le sport – pour leurs excellentes propriétés mécaniques de rigidité et de ténacité. C’est pourquoi ils constituent des matériaux de choix pour parvenir à l’amélioration des propriétés du PLA.

La littérature regorge de travaux sur les mélanges du PLA avec des polyoléfinés (PE, PP) [110]–[112], des élastomères thermoplastiques (TPU, PAE) [113], [114] et des polyesters (PCL, PBS, PBAT) [115], [116], [125], [117]–[124], mais en comparaison peu de travaux se sont intéressés aux polyamides. Nous ne traiterons ici que des mélanges avec d’autres polyamides que le PA11, ces derniers étant traités dans la seconde sous-partie de cette partie (§ II.3.2.).

Feng et Ye [126] furent les premiers à s’y intéresser, en étudiant des mélanges à base de PLA et d’un terpolymère PA6/PA6,6/PA6,10. Leurs résultats indiquent que ces mélanges présentent une miscibilité partielle à cause d’interactions sous forme de liaisons hydrogène entre le PA et le PLA. Un rapprochement de la T_g propre à chaque polymère a ainsi été constaté, tout comme une diminution de la taille des sphérulites. Ils ont également constaté que l’ajout de PA permet d’améliorer les propriétés mécaniques du PLA. Ainsi, avec 20% de PA dans le mélange, l’allongement à la rupture est de 176%, alors que celui du PLA seul n’est que de 5%. Cependant, dans le même temps, la contrainte à la rupture chute de 50 à 40 MPa. Les observations en microscopie électronique à balayage des profils de rupture ont montré l’existence de la phase PA sous forme de fibres et une forte adhésion interfaciale entre les deux phases.

Meschankina et al. (2016) [127] ont également montré que la formation de liaisons hydrogène améliore considérablement la compatibilité entre le PLA et le PA6. Ils ont aussi noté la formation de copolymères en tant que résultat de réactions d’interchange entre ces deux polymères, renforçant davantage leur compatibilité. Il est en effet bien connu que les polyesters et les polyamides peuvent réagir ensemble selon des réactions d’interchange ester-amide, comme cela a été décrit dans le paragraphe «I.3.2.2. Compatibilisation réactive ».

Deux études se sont ensuite focalisées sur le mélange du polyamide 6 avec le BioFlex[®], mélange commercial à base d’un alliage de PLA et de PBS, en recherchant plus particulièrement l’obtention d’une morphologie co-continue. La première, menée par Sedlarik et al [128], montre que la morphologie co-continue apparaît entre 40 et 60% en masse de PA6. Cette morphologie a un effet significatif sur les propriétés thermiques du mélange, vu que le BioFlex[®] réduit considérablement la possibilité pour le PA6 de cristalliser. De plus, les propriétés mécaniques en traction du mélange co-continu sont indépendantes de la vitesse de la déformation appliquée. Pour les compositions entre 20 et 90% de BioFlex[®], une déviation négative par rapport à la loi additive de mélange est constatée surtout sur la contrainte et la déformation à la rupture.

La seconde, menée par Kucharczyk et al. [129], révèle que l'élasticité du PA6 et du BioFlex® est un facteur déterminant de leur adhésion interfaciale, influençant directement le point d'inversion de phase du mélange. Mais, aucune de ces deux études ne mentionne l'existence d'une réaction entre le PLA et le PA6, qui donnerait lieu à la formation d'un copolymère à leur interface, dont la qualité s'en trouverait alors grandement renforcée.

Les mélanges de PLA avec des polyamides étant tout à fait immiscibles, des travaux ont porté sur leur compatibilisation à l'aide de différents agents réactifs. Ainsi, des mélanges PLA/PA6 ont été compatibilisés avec de l'anhydride maléique via l'ajout de polyéthylène-octène élastomère greffé anhydride maléique [130] ou d'agents '*polyalkenyl-poly-maleic-anhydride-imide/amide*' [131], conduisant bien à une réduction de la taille des domaines dispersés et à une nette amélioration de l'adhésion interfaciale visible par l'amélioration des propriétés mécaniques de ces mélanges.

Pai et al. [132] ont, quant à eux, utilisé une résine époxy de type bisphénol A comme compatibilisant réactif entre du PLA et du PA6,10. Les auteurs ont montré que cette résine époxy, du fait de sa réactivité aussi bien avec des polyesters qu'avec des polyamides, conduit bien à la formation d'un copolymère polyester–polyamide, qui vient améliorer l'adhésion interfaciale. Cela se traduit par une modification significative du comportement au choc.

II.3.1.2. Mélanges de PA11 avec des polyesters

Contrairement aux PA6 et PA6,6, la littérature fournit peu d'exemples de mélanges à base de PA11 (hors PLA, cas qui sera traité dans la partie suivante).

Par introduction de poly(butylène succinate), Moriyama et al. [133] ont amélioré la résistance au choc du PA11 sans perte de son module de flexion. Bien que le PVDF (polyfluorure de vinylidène) et le PA11 soient incompatibles, il est possible de réaliser des mélanges stables PA11/PVDF, sans avoir recours à des techniques de compatibilisation. Grâce à un cisaillement important (environ 2000 s^{-1}), une morphologie fine caractérisée par des nodules de PA11 d'une taille inférieure à 100 nm ainsi qu'un rapprochement de la T_g du PA11 vers celle du PVDF ont été obtenus, signes d'une compatibilisation effective [134]. On peut enfin mentionner deux études dédiées à la compatibilisation du PA11 avec le PP par un copolymère éthylène-propylène élastomère modifié anhydride maléique [135], ou bien avec le polysulfone par du polysulfone sulfonaté [136].

Les travaux portant sur les mélanges de PA6 et PA6,6 avec des polyesters peuvent néanmoins constituer une base de connaissances dans le choix des méthodes de compatibilisation à appliquer dans nos travaux.

Un certain nombre de travaux ont démontré le caractère incompatible manifeste des polyamides avec les polyesters [137]–[139], même si des interactions physiques existent entre ces deux types de polymères. En effet, Utracki et al. [140]–[142] ont étudié la rhéologie à l'état fondu de mélanges PA/PET et leurs résultats montrent la présence d'interactions associatives et/ou de co-cristallisation entre ces deux polymères. Retolaza et al. [143] confirment ces résultats, notant que le PA6,6 est un agent de nucléation pour le PET. Les auteurs attribuent l'homogénéité de la morphologie, constituée de fines particules (environ 0,3 µm de diamètre) dispersées, à l'existence de réactions observées pendant la mise en œuvre à l'état fondu.

Avec surprise, les auteurs ont relevé que les propriétés mécaniques en traction des mélanges préparés suivent pratiquement la loi des mélanges. Cela est plus particulièrement le cas pour la ductilité (allongement à rupture), avec une correspondance parfaite pour le mélange 10/90 et un effet positif pour le mélange 90/10. Les auteurs jugent que ce comportement inattendu d'un mélange de polymères immiscibles est signe de compatibilité et l'attribue à trois facteurs : le mode de cristallisation du PET et sa nature hautement amorphe dans les mélanges, ainsi que la fine morphologie observée. Le fait enfin que les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte d'écoulement) de certains mélanges suivent la loi des mélanges indiquent une bonne compatibilité de ces systèmes.

Afin de favoriser la réaction d'interchange potentielle entre le PET et le PA6,6, Pillon et al. [29] ont utilisé l'acide paratoluènesulfonique (APTS) comme catalyseur. En suivant la réaction par ^1H et ^{13}C RMN, les auteurs ont prouvé que l'APTS catalysait effectivement cette réaction, par la formation de copolymères ester amides. Cette réaction peut être réalisée pendant un seul passage du mélange réactif dans une extrudeuse, avec un temps de séjour de 2 à 4 min, ce qui est bien plus rapide que les 6 à 30 h recensées dans les brevets déposés à cette époque.

Pour ce même système, Evstatiev et al. [144] ont également relevé une diminution de l'enthalpie de fusion des mélanges et de l'intensité de leurs pics de cristallisation, comparé à celles des polymères seuls. La présence des liaisons chimiques entre les phases apportée par les copolymères formés favorise une cristallisation coopérative du PET, du PA6 et du PA6,6.

La principale voie de compatibilisation étudiée consiste à coupler les deux polymères entre eux grâce à des intermédiaires réactifs.

Chiou et al. [145] ont étudié la compatibilisation du PA6 avec le poly(butylène téréphtalate) (PBT) grâce à une résine époxy tétrafonctionnelle. La mesure du couple en mélangeur interne donne une preuve indirecte de la réaction entre le PA6 et le PBT avec l'époxy, qui forme in situ un copolymère comme compatibilisant efficace. Ils ont montré qu'au-dessus de 0,3% de compatibilisant ajouté lors de la mise en œuvre par extrudeuse bi-vis, les propriétés mécaniques sont nettement améliorées, d'autant plus pour les mélanges riches en PA6 qu'en PBT.

Ce phénomène, précédemment reporté par An et al. [146], s'expliquerait par le fait que la plus grande partie de la résine époxy se localiserait dans le PBT, car elle est bien plus compatible avec le PBT qu'avec le PA6. Cela réduit la possibilité pour la résine époxy de réagir avec le PA6 à l'interface pour former du copolymère, et nuit aux propriétés intrinsèques du PBT (augmentation de la masse moléculaire surtout). En se basant sur le même principe, le mélange PA6/PBT a également été compatibilisé avec une bis-oxazoline [147] et des composés de type phosphazène [148], [149].

On peut enfin noter que l'anhydride maléique une fois greffé sur des chaînes de PBT (PBT-g-MA) a été employé avec succès comme compatibilisant réactif, pour un mélange PA6,6/PBT [150]. En comparaison des mélanges non compatibilisés, des propriétés mécaniques améliorées furent atteintes pour des mélanges contenant moins de 2,5% de PBT-g-MA, et leurs modules de perte et de conservation étaient plus élevés.

II.3.2. Stratégies de compatibilisation et propriétés attendues

La première mention dans la littérature d'une étude portant sur le mélange PLA/PA11 est relativement récente, puisqu'elle remonte à 2011 [151]. La cristallisation, ainsi que la morphologie et les propriétés mécaniques de ce mélange ont été étudiés sur l'ensemble de la gamme de composition.

Bien que le mélange PLA/PA11 apparaisse à première vue immiscible, il présente une certaine compatibilité. Celle-ci pourrait s'expliquer par la polarité relative de ces deux polymères et/ou la formation de liaisons hydrogène. Cependant, les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge ne démontrent pas l'existence de ce type de liaisons. Ce constat est de plus supporté par le fait que la cristallisation aussi bien du PLA que du PA11 dans les mélanges reste inchangée, même si des interactions attractives ou répulsives seraient capables de promouvoir la nucléation des cristaux. La morphologie de ce mélange évolue en fonction de sa composition, la co-continuité étant observée entre 50 et 60% en masse de PLA. En augmentant la masse de PLA dans le mélange, la contrainte au seuil d'écoulement augmente linéairement suivant une loi de mélange à température ambiante. Cela n'est plus le cas à des températures supérieures à la T_g des deux polymères (80°C), puisqu'une diminution de cette propriété jusqu'à atteindre un plateau minimum à partir de 70% en masse de PLA est observée. L'allongement à la rupture n'obéit pas non plus à une loi de mélange, et ce quelle que soit la température d'essai.

Les récents travaux d'Heshmati et al. [152] vont également dans le sens d'un système compatible. Bien que la tension interfaciale PLA/PA11 qu'ils ont mesurée par des méthodes statiques et dynamiques (méthode du triangle de Neumann et méthode de la rupture du fil, respectivement) soit relativement élevée (entre 3,2 mN/m et 5,8 mN/m, respectivement), leurs résultats montrent sans ambiguïté que le mélange PLA/PA11 se comporte comme un système avec de fortes interactions interfaciales. La dépendance de la composition et de la taille des phases, les études de continuité, l'absence d'effet du ratio de viscosité sur la morphologie (taille des phases dispersées), le comportement au recuit, et le temps de demi-cristallisation sont autant de signes allant dans ce sens.

Les auteurs ont montré que la divergence entre les comportements statique et dynamique des mélanges PLA/PA11 est liée à la mobilité limitée des chaînes rigides du PLA. L'ajout de 5% de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) en tant que plastifiant du PLA a conduit à une diminution significative de la tension interfaciale, mais également, pour les mélanges composés de 30 et 40%vol de PA11, à une réduction de la coalescence des phases dispersées (en conditions dynamiques). Cela met en évidence que la tension interfaciale est très dépendante de la mobilité des chaînes de polymères et que cette mobilité des chaînes doit être suffisante pour activer de potentielles interactions à l'interface.

Bien que le mélange PLA/PA11 semble présenter une miscibilité ou compatibilité partielle, ses propriétés, en particulier mécaniques, restent en-deçà de ce qui pourrait être attendu par la loi des mélanges. C'est pourquoi différentes stratégies de compatibilisation ont été étudiées, la plupart portant sur la compatibilisation réactive par l'ajout de catalyseur (pour favoriser les réactions d'interchange ester-amide) et/ou d'un copolymère réactif.

II.3.2.1. Ajout d'un catalyseur

Pour induire de potentielles réactions d'interchange ester-amide entre le PLA et le PA11, l'ajout d'un catalyseur ainsi que la modulation des conditions de mise en œuvre (temps, température, vitesse de vis) sont des solutions envisageables.

Patel et al. [153] ont ainsi étudié l'occurrence des réactions d'interchange en présence d'isopropoxyde de titane, les alkoxydes de titane étant des catalyseurs reconnus pour favoriser ce type de réactions. Quelle que soit la proportion de catalyseur introduit, comprise entre 0 et 0,1% massique, aucun copolymère issu de ce type de réactions n'a été mis en évidence par ^1H -RMN et ^{13}C -RMN. Ce constat est également valable pour les différents temps de réactions (20 et 40 minutes) et températures testées (185, 205 et 225°C). Les auteurs imputent cela à la difficulté de mettre en œuvre ces polymères à haute température pendant de longues durées, conditions dans lesquelles les réactions de dégradations domineraient les réactions potentielles entre chaînes.

À l'aide d'acide paratoluènesulfonique (APTS), reporté pour produire d'importantes réactions d'interchange ester-amide dans des mélanges PET/PA6 (ou PA6,6) [29], [154], [155], Gug et al. [156] sont parvenus avec succès à compatibiliser un mélange PLA/PA11 50/50. En effet, la formation de copolymères ester-amide a été mise en évidence par ^{13}C -RMN, résultant de la réaction d'aminolyse schématisée à la Figure 19.

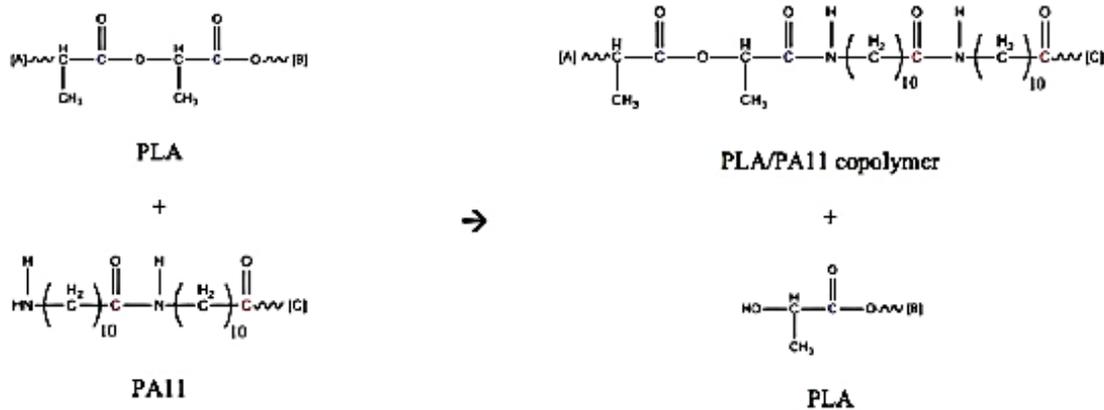


Figure 19 : Réaction d'aminolyse entre le PLA et le PA11

Cette réaction conduit à un abaissement de la tension interfaciale, qui va impacter en premier lieu la morphologie du système. Alors qu'elle se composait de phases PA11 dispersées en gouttes dans le PLA sans catalyseur, la morphologie devient co-continue en présence d'un taux de catalyseur faible de 0,5% massique, par élongation des phases PA11. À plus fort taux de catalyseur (> 2% massique), de larges gouttes de PA11 se forment. Ce phénomène peut s'expliquer par une accentuation des coupures de chaînes des polymères, entraînant une réduction de leurs masses molaires, ce qui accroît la probabilité de coalescence des gouttes d'après les auteurs. De fortes vitesses de vis en extrusion (2000 tours/min) conduisent aux mêmes observations par dégradation des chaînes polymères sous l'effet du cisaillement imposé.

Une nette amélioration des propriétés mécaniques en traction a été constatée pour le système compatibilisé avec 0,5% massique d'APTS. Celle-ci se manifeste par un comportement ductile du mélange, accompagné d'une hausse de 50% de l'allongement à la rupture.

II.3.2.2. Ajout d'un copolymère réactif

Une autre méthode de compatibilisation couramment utilisée consiste à coupler les deux polymères entre eux grâce à des intermédiaires réactifs. Les composés époxydes ont une réactivité avérée avec les amines et les esters. C'est pourquoi les copolymères contenant cette fonction chimique ont été largement utilisés pour améliorer l'adhésion interfaciale de polyamides et de polyesters. Dans le cas du mélange PLA/PA11, des études se sont intéressées à cette méthode par l'ajout de copolymères contenant un motif glycidylméthacrylate (GMA).

Dong et al. [157] ont préparé par simple compoundage des mélanges PLA/PA11 55/45 contenant de petites quantités (3 à 9 phr) d'éthylène glycidylméthacrylate greffé styrène-co-acrylonitrile (EGMA-g-AS) élastomères.

Ce copolymère élastomère, comportant 10,5% massique de GMA, a été incorporé selon différentes séquences de mélanges :

- (I) Le PLA et l'EGMA-g-AS sont préalablement mélangés 5 min, suivi par l'ajout du PA11 et une prolongation du mélange pendant 5 min ;
- (II) Les 3 composés sont mélangés simultanément pendant 10 min ;
- (III) Le PA11 et l'EGMA-g-AS sont préalablement mélangés 5 min, suivi par l'ajout du PLA et une prolongation du mélange pendant 5 min.

Chacune de ces séquences de mélange a un impact direct sur la localisation de l'EGMA-g-AS et la morphologie du mélange obtenu, comme le montre la Figure 20. Ainsi, pour les séquences (I) et (III), l'EGMA-g-MA reste majoritairement dans la phase où il a été initialement introduit de PLA ou de PA11 respectivement, alors que pour la séquence (II), il se situe majoritairement dans les phases dispersées de PLA, dû à une affinité plus forte avec celui-ci du fait des paramètres de solubilité de Hildebrand proches ($\delta_{\text{EGMA-g-AS}} = 20,1 \text{ MPa}^{1/2}$; $\delta_{\text{PLA}} = 20,5 \text{ MPa}^{1/2}$). À titre de comparaison pour le PA11, on peut citer le fait que $19,3 < \delta_{\text{PA12}} < 26,9 \text{ MPa}^{1/2}$ [158]. De par sa localisation et l'absence de réduction de taille des phases dispersées, l'EGMA-g-AS n'est donc pas un réel compatibilisant pour le mélange à base de PLA et le PA11.

Néanmoins, après que le PLA ait été mélangé et modifié avec l'EGMA-g-AS, les propriétés mécaniques des mélanges obtenus sont directement impactées par les morphologies de type salami développées. Les auteurs pensent que le PLA modifié EGMA-g-AS a une plus forte affinité avec le PA11 que pour le PLA non modifié, ce qui rend l'adhésion à l'interface plus forte comparée à celle des mélanges PLA/PA11 purs. Ces morphologies particulières de type salami apportent non seulement une plus grande ductilité mais aussi une excellente résistance à l'impact tout en conservant un module élevé. L'élongation à la rupture et la résistance à l'impact de tels matériaux avec 6 phr d'EGMA-g-AS sont respectivement de 322% et de 361 kJ.m^{-2} , ce qui est près de 78 et 5 fois plus important comparé au PLA pur. À l'inverse, les mélanges où l'EGMA-g-AS est principalement dispersé dans le PA11 sont fragiles et peu ductiles.

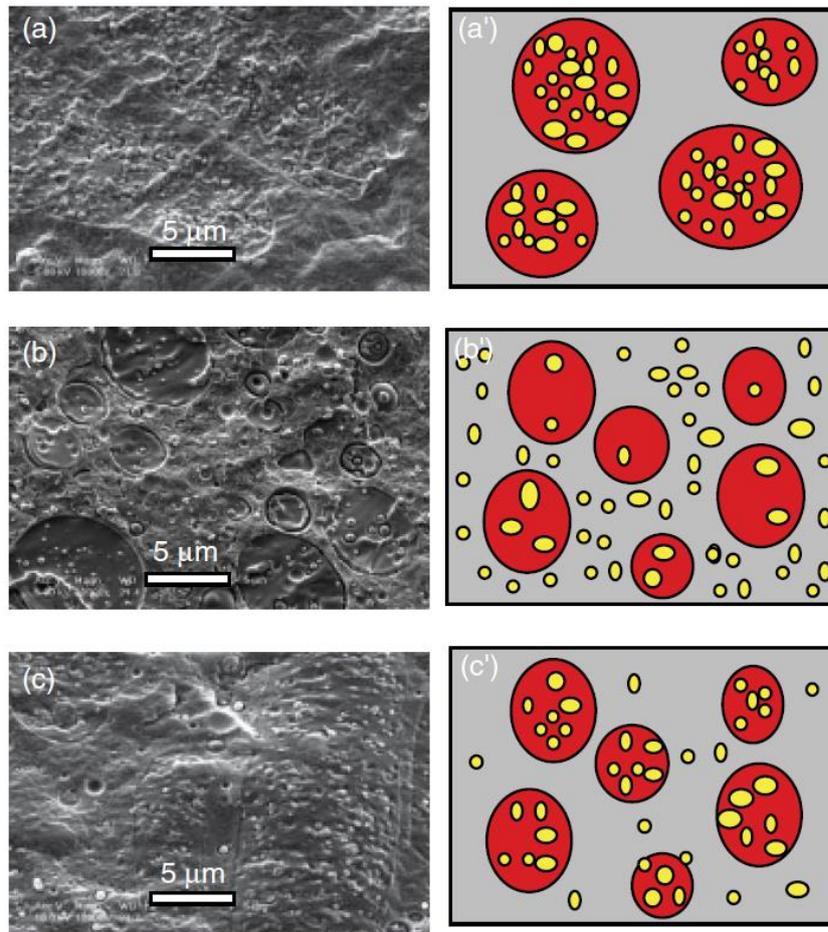


Figure 20 : Images MEB et schémas des mélanges PLA/PA11 55/45 avec 6 phr d'EGMA-g-AS : (a, a') = séquence (I), (b, b') = séquence (III), (c, c') = séquence (II) (zones grises = matrice PA11, ellipses rouges = domaines dispersés de PLA, ellipses jaunes = phases EGMA-g-MA)

Walha et al. [159] ont étudié les effets sur les propriétés morphologiques, rhéologiques et mécaniques de mélanges PLA/PA11 en présence d'un allongeur de chaînes : le Joncryl® (cf. Chapitre 2 §2.1.3). Commercialisé par BASF, il s'agit d'un copolymère styrène-acrylique multifonctionnel, car il possède une fonctionnalité moyenne en époxy de 9. Les résultats obtenus montrent que de la compatibilité intrinsèque entre les chaînes de PLA et de PA11 peut avoir lieu, mais qu'elle reste néanmoins insuffisante pour contribuer à une bonne miscibilité du système, et que le Joncryl (référence 4368) agit bien comme un compatibilisant pour le système PLA/PA11.

D'un point de vue morphologique d'abord, une réduction significative de la taille des phases dispersées a été observée par MEB, s'expliquant par une suppression de la coalescence due à la réactivité chimique de l'époxyde du Joncryl avec les polymères du mélange. Pour une composition PLA/PA11 donnée, celle-ci dépend de la quantité de Joncryl ajouté, ainsi que de la voie de mélange utilisée. Le diamètre des nodules est ainsi bien plus faible si le Joncryl a été préalablement mélangé avec le PLA puis le PA11 est ajouté (voie 2), que s'il a été mélangé simultanément avec les deux polymères (voie 1).

Une amélioration de l'adhésion interfaciale a également été constatée, signe d'une baisse de la tension interfaciale. Celle-ci a été estimée à partir du modèle de Taylor [14], [15], reliant le diamètre moyen des phases dispersées aux viscosités de chacun des polymères du mélange à un cisaillement donné. Le Tableau 4 résume les valeurs obtenues pour les systèmes PLA/PA11 80/20 compatibilisés ou non.

Tableau 4 : Valeurs de la tension interfaciale des mélanges 80/20 compatibilisés ou non

Samples	Interfacial tension [mN/m]
PLA/PA11/Jonc_80/20/0	2.57
PLA/PA11/Jonc_80/20/0.7	1.61
PLA_Jonc/PA11_80_0.7/20	1.37

L'étude de la rhéologie de ces mélanges fournit des informations sur l'élasticité de chaque polymère, conséquence d'une évolution de la masse molaire et de la structure des chaînes (cf. Figure 21). Une augmentation significative de la viscosité (en particulier aux faibles fréquences) pour les mélanges 80/20 modifiés par la voie 1, suggère que des réactions chimiques ont lieu entre le PLA et le PA11 par l'intermédiaire du Joncryl. L'accroissement du module de conservation en fondu également observé indique l'apparition de chaînes allongées ou branchées et/ou une hausse de la densité d'enchevêtrements. Ces phénomènes sont d'autant plus prononcés que la concentration en Joncryl est importante. La réaction interfaciale, qui conduirait à la formation d'un copolymère PLA-Joncryl-PA11, a été mise en évidence sur les spectres de relaxation des mélanges. En effet, pour 0,7% de Joncryl, un nouveau pic à 50 s correspondant au temps de relaxation de ce copolymère a été détecté.

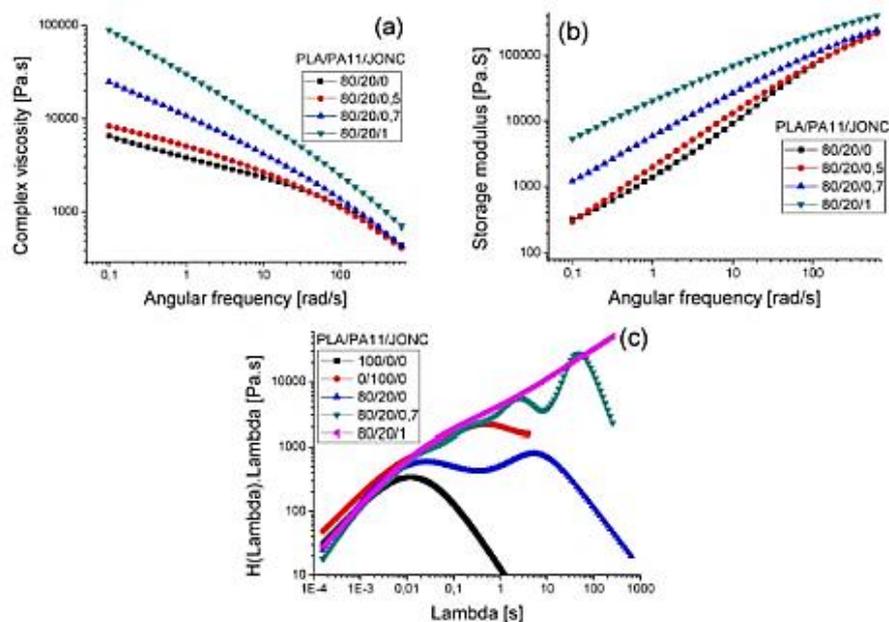


Figure 21 : Évolution de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence angulaire à 190°C de mélanges PLA/PA11 80/20 avec différentes quantités de Joncryl et (c) spectres de relaxation de ces mélanges

Enfin, les propriétés mécaniques en traction des mélanges compatibilisés présentent une élongation à la rupture bien plus élevée en comparaison des mélanges purs. Pour le mélange 80/20, elle passe ainsi de 20% à 260% pour le mélange modifié avec 0,7% de Joncryl par la voie 1 et à 355% pour le même mélange modifié par la voie 2. Ces résultats confirment l'occurrence de la réactivité interfaciale entre le PLA, le PA11 et le Joncryl, en particulier ses fonctions époxydes contenues dans le motif GMA.

Zolali et al. [160] ont porté leurs travaux sur un mélange PLA/PA11 50/50 co-continu avec l'ajout d'un copolymère semblable au Joncryl, à la différence près qu'il présente un motif éthylène à la place d'un motif de type styrène. Ce copolymère, l'éthylène-méthacrylate de méthyle-glycidylméthacrylate (désigné EMA-GMA par la suite), a des effets similaires au Joncryl en tant que compatibilisant. Suite à son extraction sélective avec le cyclohexane, les auteurs montrent qu'il se situe bien à l'interface entre les deux phases du mélange, sous la forme de fines gouttes de 0,45 μm de diamètre mouillant partiellement cette interface. Cette localisation s'accompagne d'une réduction de l'épaisseur de chaque phase continue à 5-6 μm , ce qui est moitié moins que celle du mélange 50/50 pur. Ce dernier effet s'explique par un abaissement de la tension interfaciale. Les auteurs ont déterminé par la technique de la cassure du fil fondu la tension interfaciale entre chacun des composants, et ont ainsi relevé que l'EMA-GMA a des tensions interfaciales similaires avec le PLA et le PA11, de 1,5 et 1,8 mN/m respectivement. Les auteurs se sont appuyés sur la théorie du coefficient d'étalement, pour confirmer la mouillabilité de l'EMA-GMA lors de sa localisation à l'interface entre le PLA et le PA11.

D'après Young [161], lorsqu'un liquide est en contact avec une surface solide, il en résulte un équilibre entre les différentes tensions interfaciales en jeu comme schématisé Figure 22, satisfaisant l'équation suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

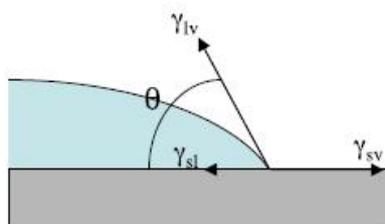


Figure 22 : Schéma d'une goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide, satisfaisant l'équation de Young

La valeur de l'angle θ est liée à la capacité du liquide de pouvoir s'étaler sur la surface et de la mouiller par recouvrement. Afin de qualifier cette capacité intrinsèque du liquide, on peut définir un coefficient d'étalement S , exprimé ainsi :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (7)$$

Plus la valeur de ce coefficient est proche de 0, plus cela signifie que le liquide recouvre concrètement la surface solide. Ce concept peut être généralisé dans le cas de contacts entre différents liquides, permettant de juger de leur capacité de mouillage les uns par rapport aux autres. C'est ainsi que les auteurs se sont appuyés sur cette théorie, en considérant les polymères à l'état fondu comme des liquides. Si l'EMA-GMA se situe à l'interface entre le PLA et le PA11, les auteurs ont calculés un coefficient d'étalement de $-0,1 \text{ mN/m}$, ce qui confirme bien sa capacité de mouillabilité.

L'ajout d'EMA-GMA contribue à une nette amélioration des propriétés mécaniques en traction et en test de choc Izod du mélange 50/50, puisqu'il apporte davantage de ductilité par augmentation de l'allongement à la rupture et de résistance au choc, tout en conservant un module d'Young proche de celui du mélange pur. Mais, bien qu'il présente un effet compatibilisant prononcé, l'EMA-GMA n'apporte pas la plus grande amélioration en termes d'allongement à la rupture et de résistance à l'impact Izod, en comparaison de l'EMA (éthylène-méthacrylate de méthyle) également testé dans cette étude qui est l'agent d'interface permettant d'obtenir les meilleures performances mécaniques.

Cette différence est attribuée à la cavitation interne limitée des fines gouttelettes d'EMA-GMA à l'interface, alors que les mélanges avec des gouttes d'EMA mouillant partiellement l'interface présentent une cavitation interfaciale significative, suite au test d'impact. La cavitation correspond à la décohésion entre deux constituants (entre une charge et un polymère ou deux polymères), par la concentration des contraintes aux pôles de l'inclusion, engendrant l'apparition d'une cavité. Ce type de mécanisme de fracture survient fréquemment dans les composites entre la matrice et la charge en cas de manque d'adhésion. La percolation des domaines de contraintes autour de ces gouttes d'EMA cavitées conduit à une déformation plastique des polymères et à une plus grande ténacité du système, avec une augmentation de 400% de la résistance à l'impact comparé au mélange co-continu pur. Ce mécanisme est illustré à la Figure 23.

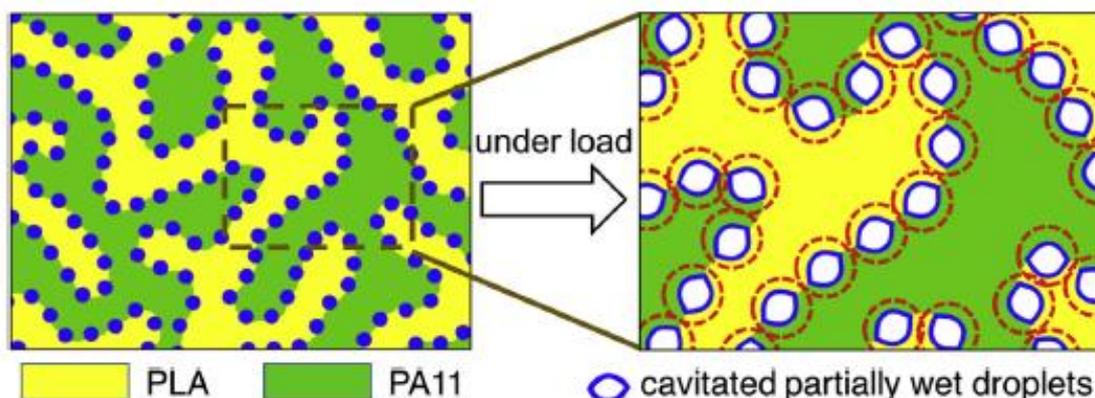


Figure 23 : Mécanisme du procédé de renforcement dans le système PLA/EMA/PA11

II.3.2.3. Ajout d'un 3^{ème} polymère non réactif

Une autre approche, basée sur les interactions physico-chimiques par ajout d'un autre (co)polymère non réactif au mélange, a été étudiée par Zolali et al. dans leurs récents travaux.

Nous avons évoqué au paragraphe précédent l'une de ces études, parue en 2017 dans la revue *Polymer* [160], consacrée à l'examen de l'ajout de 10% massique de 4 (co)polymères dans un mélange PLA/PA11 50/50 co-continu : le PBS, le PBAT, l'EMA et l'EMA-GMA. Leur capacité à mouiller partiellement l'interface PLA/PA11 au cours du mélange à l'état fondu a été évaluée. Il ressort de cette étude que chacun de ces (co)polymères se place effectivement à l'interface PLA/PA11, avec des effets compatibilisants différents pouvant être classés dans cet ordre : EMA-GMA > EMA > PBAT > PBS. Ce classement a été effectué sur la base des observations morphologiques, de l'affinité à l'interface par la baisse de la tension interfaciale, et également des analyses thermiques en DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Lorsqu'ils sont en mélange avec le PLA ou le PA11, la T_g de l'EMA et celle de l'EMA-GMA augmentent significativement (+15°C et +5°C respectivement), se rapprochant ainsi de celle du PLA ou du PA11. Cela révèle que ces deux copolymères ont de fortes interactions avec le PLA et le PA11. L'EMA-GMA présente ainsi la meilleure compatibilisation, due à sa réaction chimique et à une meilleure affinité avec les deux phases, conduisant aux effets sur la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges décrits précédemment.

Une seconde étude de Zolali et al., parue en 2017 également mais dans la revue *Macromolecules*, s'intéresse à l'ajout de poly(éther-b-amide) (PEBA) dans le mélange 50/50 co-continu [162]. Le PEBA est un thermoplastique élastomère, constitué dans cette étude de segments rigides de polyamide 12 (PA12) et de segments mous de poly(oxyde d'éthylène) (PEO).

Ce copolymère est capable de fortes interactions avec le PLA par le biais de ses chaînes polyéther et possède une affinité naturelle avec le PA11 par ses chaînes amides. Cette étude confirme qu'il est bien en effet un compatibilisant idéal pour le mélange PLA/PA11.

L'addition d'une phase élastomère avec le PEBA dans le mélange PLA/PA11 permet de remplacer une interface rigide par une interface bien plus déformable. Les observations MEB montrent que le PEBA forme en effet une couche nette recouvrant complètement cette interface, comme le prédisent les calculs thermodynamiques du coefficient d'étalement. Cela suggère que la morphologie du mélange consiste en une structure tricontinue, dans laquelle les trois phases PLA, PA11 et PEBA sont interconnectées entre elles dans l'ensemble du matériau. La zone de co-continuité pour le système PLA/PEBA/PA11 se situe autour de 45% massique de PLA dans le mélange avec 10% de PEBA, en comparaison de 50% dans le système sans PEBA.

Afin d'examiner l'influence de la mobilité des chaînes du PLA sur les propriétés (en particulier mécaniques) du mélange PLA/PA11, les auteurs ont choisi d'introduire du PEO (miscible avec le PLA), bien connu pour favoriser ce phénomène. Différents mélanges-maîtres à base de PLA et de différents pourcentages massiques de PEO (entre 5 et 25% massique) ont été préparés, puis mélangés avec le PA11 et le PEBA.

L'introduction de 20% massique de PEO dans le système PLA/PEBA/PA11 ne vient pas perturber la couche interfaciale de PEBA, et conduit à un élargissement de la zone de co-continuité jusque 60% massique de PLA dans le mélange sans PEBA, alors qu'il était de 50% de PLA en absence de PEO. Cette morphologie tricontinue influence fortement les propriétés mécaniques du système. Il a ainsi été déterminé qu'une concentration optimale de 10% de PEBA était nécessaire pour que l'interphase du système PLA/PA11 co-continu soit totalement recouverte par une couche de PEBA de 350 nm d'épaisseur, ce qui conduit à un maximum de la résistance à l'impact à 142,4 J/m (comparé à 17,2 J/m pour le système PLA/PA11 co-continu). L'ajout de 20% de PEO (par rapport à la masse de PLA) à ce système PLA/PEBA/PA11 vient accentuer davantage cette hausse en atteignant une valeur de 750 J/m.

II.3.3. Incorporation de charges fonctionnelles et ignifugation

Afin d'améliorer les propriétés d'un matériau polymère, l'ajout de charges minérales constitue une solution intéressante, d'autant plus si leur taille moyenne est nanométrique. Quelques études se sont intéressées à l'obtention et à la caractérisation de nanocomposites à matrice PLA/PA11.

Par l'introduction de faibles quantités de cloisite 30B (C30B), Nuzzo et al. [163] ont modifié la microstructure de mélanges PLA/PA11 pour obtenir des propriétés mécaniques améliorées, par la localisation sélective de la C30B dans la phase PA11 et à l'interface PLA/PA11. Du fait de cette localisation particulière, la morphologie d'un mélange PLA/PA11 70/30 nodulaire a été transformée en une morphologie co-continue stable par l'ajout de 3% de C30B.

Par cette voie, une très nette amélioration des propriétés mécaniques à haute température a été relevée. En effet, lors des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA), il a été observé que le mélange 70/30 avec 3% de C30B a un module élastique équivalent au mélange 50/50. Cela est attribué au fait que la C30B promeut la continuité de la phase PA11, qui interpénètre la matrice PLA et contribue effectivement au transfert des contraintes. Lors de tests de fluage, cela permet au nanocomposite de conserver son intégrité structurale jusqu'à 160°C environ, soit 100°C au-dessus de la T_g du PLA. Cependant, à température ambiante, ce matériau ne présente pas des caractéristiques aussi satisfaisantes en traction, puisqu'il présente un allongement à la rupture deux fois moins important que le même mélange sans charges.

Dans une étude consécutive [164], Nuzzo a ajouté de la sépiolite ou des nanotubes de carbone dans le système PLA/PA11 70/30, et a comparé les effets de ces ajouts à ceux de la C30B. Tout comme la C30B, il apparaît que ces deux types de charges sous forme de nanoparticules préfèrent se localiser dans la phase PA11. Cela provoque le passage d'une morphologie nodulaire à une morphologie co-continue stable, par l'ajout d'une quantité suffisante de charges, à savoir 6% pour la sépiolite, 2% pour les nanotubes de carbone et 3% pour la C30B.

Cette transition s'explique par la capacité des nanoparticules à réduire la tension interfaciale entre le PLA et le PA11, que les auteurs mesurent à l'origine à 13,05 mJ/m². Il est important de souligner que cette valeur est assez élevée en comparaison des autres valeurs relevées dans la littérature, comprises entre 0,9 et 6,2 mJ/m² (cf. Tableau 5). On peut ainsi noter une grande variabilité dans les valeurs obtenues, le plus souvent déterminées par mesure d'angle de contact, dépendantes de la technique et de la température de mesure employée, ainsi que la méthode de calcul. D'après les énergies de surface déduites des mesures d'angle de contact et à taux égal, il apparaît que la C30B et la sépiolite sont plus à même de parvenir à cet effet, puisqu'elles conduisent à une tension interfaciale PLA/PA11 de 4,35 et 4,54 mJ/m² respectivement, comparé à 13,86 mJ/m² avec l'ajout des CNT.

Les auteurs affirment que la co-continuité peut se produire quand la tension interfaciale, qui conduit la phase dispersée à se rétracter en des objets à plus faible facteur de forme ou à se rompre en petits fragments, est compensée par la contrainte portée à travers le réseau de charges encapsulées dans le PA11. Pour valider leur propos, les auteurs proposent un paramètre adimensionnel α défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\tau_y P_c}{\sigma_{ij}^2} \quad (8)$$

Tableau 5 : Valeurs de la tension interfaciale PLA/PA11 relevées dans la littérature

Technique de mesure	Valeur obtenue (mJ/m ²)	Température de mesure (°C)	Méthode de calcul	Référence
Angle de contact	13,05	25	Géométrique	<i>Nuzzo et al., 2014</i> [164]
	1,3		Géométrique	<i>Rashmi et al., 2015</i> [165]
	2,5		Harmonique	<i>Gug et al., 2017</i> [166]
	1,2	200	Harmonique	<i>Heshmati et al., 2017</i> [152]
6,2	Harmonique		<i>Heshmati et al., 2017</i> [152]	
Rupture de fil fondu	5,8	200	Harmonique	<i>Heshmati et al., 2017</i> [152]
Rétraction de fibre intégrée	5,4			
Triangle de Neumann	3,2			
Recuit	0,9			

α tient compte de la tension interfaciale σ_{ij} ($\sigma_{PLA/PA11}$ ici), du taux critique de charges P_c nécessaire pour résister à la déformation de l'interface, mais également de la contrainte au seuil d'écoulement de la phase dispersée chargée du nanocomposite τ_y ($\tau_{PA11 + \text{nanoparticules}}$ ici). Quand α dépasse un certain seuil (dépendant du système considéré), la phase dispersée chargée peut s'étirer notablement et une microstructure co-continue stable peut se former. Ce paramètre physique τ_y inclut le fait que les charges modifient l'élasticité de la phase PA11, et donc sa forme une fois dispersée dans le PLA. La Figure 24 illustre les mécanismes résultant des effets de ces différents paramètres sur la silhouette des phases dispersées de PA11 dans le mélange.

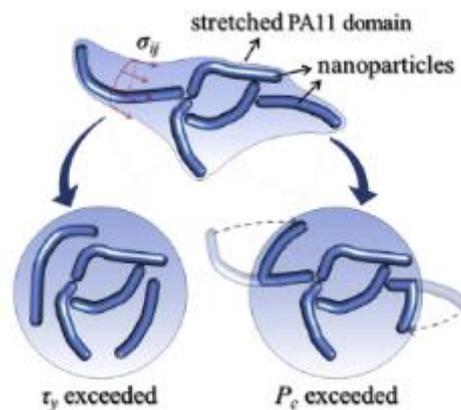


Figure 24 : Mécanismes influant sur la forme des phases dispersées de PA11 dans le mélange PLA/PA11

L'ajout d'halloysite dans un mélange 80/20 produit également des modifications de la morphologie du fait de sa localisation préférentielle dans le PA11 [165]. Alors qu'elle a été introduite en tant que composant d'un mélange-maître à base de PLA, l'halloysite migre dans la phase PA11 du mélange final, du fait d'une meilleure affinité. Cela entraîne une légère augmentation de la taille des phases dispersées de PA11, causée par le volume occupé par l'halloysite ainsi que par la hausse de la viscosité qu'engendre cette charge, qui augmente la résistance à la rupture des gouttes d'après les auteurs. La forme fibrillaire des phases dispersées de PA11 reste toutefois intacte. La cristallisation du mélange en est impactée, car l'halloysite agit aussi comme un agent nucléant du PA11.

Une telle structure fibrillaire régulière, en particulier à 2% d'halloysite, associée à une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux phases, conduit à une amélioration significative des propriétés du PLA. L'élongation à la rupture en traction augmente de 3,6% pour le PLA pur à 155% pour le mélange 80/20 + 2% d'halloysite, tout en conservant un module d'Young stable. Une hausse de la résistance à l'impact d'un facteur 2 a également été constatée.

On peut relever dans la littérature une étude dédiée à l'évaluation des propriétés mécaniques et de la réaction au feu d'un mélange PLA/PA11 50/50 [167]. Ce dernier a été compatibilisé par un copolymère à base de GMA et des composés phosphorés ont été ajoutés comme retardateur de flamme : un polyester d'acide phosphorique (PX) et de l'ammonium polyphosphate (APP). Parmi les différentes compositions testées, l'incorporation de 50 phr d'APP permet d'avoir un matériau avec une excellente réaction au feu satisfaisant au niveau V-0 à l'essai UL-94V, l'APP se dispersant complètement sans former d'agrégats aussi bien dans le PLA que dans le PA11. Du point de vue mécanique, l'ajout de compatibilisant conduit à une très nette amélioration de l'élongation à la rupture et de la résistance au choc. L'ajout de retardateurs de flamme en plus du compatibilisant dans le mélange peut en revanche être nuisible.

Ainsi, plus le taux de PX dans le mélange est élevé, plus le module d'Young et la contrainte à la rupture diminuent. Cela s'explique par une mauvaise dispersion de cet additif dans le mélange. À l'inverse, l'ajout d'APP amène à une hausse significative du module d'Young.

Enfin, nous pouvons mentionner que de très récentes études ont porté sur l'ajout de nanocristaux de cellulose et de silice dans le mélange PLA/PA11 [168]–[170].

Comme nous venons de le voir, il a été montré que l'ajout de nanoparticules de la famille des phyllosilicates, telles que la montmorillonite organomodifiée, la sépiolite et l'halloysite, dans le mélange PLA/PA11 entraîne des modifications notables de sa microstructure. Ces dernières résultent de la localisation de ces nanoparticules dans la phase dispersée de PA11 ou à l'interface PLA/PA11 et de leur capacité à réduire la tension interfaciale PLA/PA11 et/ou à augmenter la viscosité de la phase PA11. Les morphologies développées sous l'effet de l'introduction de ces nanoparticules, tendant parfois vers la co-continuité, ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

Au vu de ces observations, il nous paraît nécessaire de passer en revue les effets des charges nanométriques non seulement sur la morphologie des mélanges de polymères, mais aussi plus généralement sur leurs propriétés, et d'en connaître les paramètres d'influence. Nous discuterons ainsi des paramètres liés aussi bien aux caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules qu'à la mise en œuvre des mélanges de polymères nanocomposites alors constitués. Ces facteurs conditionnent la distribution, la dispersion et la localisation des nanoparticules au sein du mélange de polymères nanocomposite mis en œuvre, et *in fine* des propriétés de ce dernier.

III. Dispersion de nanocharges dans les mélanges de polymères

III.1. Introduction

III.1.1. Généralités sur les charges et nanoparticules minérales

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible ses propriétés. Tout d'abord motivée par des raisons économiques, grâce à la réduction du prix de revient du matériau transformé, l'incorporation des charges, naturelles ou synthétiques, s'est assez rapidement révélée très intéressante pour l'amélioration des propriétés physiques (mécaniques, électriques, thermiques...) des matières plastiques, en particulier thermoplastiques, à condition de choisir la charge appropriée.

On peut classer les charges selon différents critères, à commencer par leur morphologie. Les charges présentent différentes morphologies, qui sont de quatre grands types : cubique, sphérique, lamellaire et fibrillaire. Le facteur de forme, c'est-à-dire le rapport entre la longueur et l'épaisseur, est une autre caractéristique essentielle à prendre en compte. En effet, les charges à haut facteur de forme sont de type lamellaire et possèdent une large surface, avec laquelle elles pourront entrer en contact avec la matrice polymère et créer de nombreuses interactions. On peut aussi différencier les particules selon leur échelle de taille micronique ou nanométrique. On qualifie ce second type de nanoparticules, si l'une de leurs dimensions caractéristiques est inférieure à 100 nm.

Les nanoparticules représentent la plus grande partie des charges introduites dans les matrices thermoplastiques, pour élaborer des nanocomposites. Ces matériaux, désignés ainsi car comportant des particules nanométriques et présentant des nanostructures, ont généralement des propriétés bien meilleures comparées à celles des microcomposites. À condition qu'une dispersion correcte des nanoparticules (absence d'agrégats) soit atteinte, une plus grande quantité d'interface est créée et peut générer également des interphases favorables. L'interphase est la région tridimensionnelle entre deux phases, à bien distinguer de l'interface, la limite bidimensionnelle entre deux surfaces, comme illustré Figure 25.

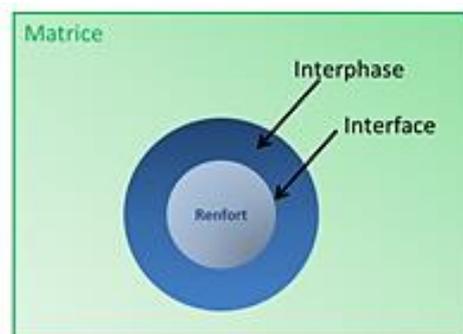


Figure 25 : Schéma décrivant la différence entre interphase et interface

Dans cette présente étude, notre choix s'est porté sur des phyllosilicates de type montmorillonite et la sépiolite, très largement employés dans les nanocomposites à matrice polymère, ainsi que sur la silice, dont nous allons maintenant présenter brièvement les caractéristiques.

III.1.2. Phyllosilicates

La montmorillonite naturelle appartient à la famille des phyllosilicates 2:1, minéraux aluminosilicates, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels. La structure cristallographique de la montmorillonite a été établie en 1933 par Hofmann et al. [171] puis améliorée ensuite par Marshall [172] et Hendricks [173]. La montmorillonite présente une structure en feuillets constitués chacun par deux couches de tétraèdres SiO_4^{4-} séparées par une couche d'octaèdres décrivant des sites occupés par des atomes d'aluminium (cf. Figure 26). La composition nominale de la montmorillonite est $\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}(\text{Na}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [174]. Chaque feuillet individuel possède une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur variant de 500 nm à 0,1 μm , ce qui lui confère un facteur de forme très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïdes. Les feuillets sont alors séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfeuillets d (*'d-spacing'*), régie par les forces de Van der Waals [175]. Lorsque le stade d'exfoliation est atteint, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante ($\approx 700 \text{ m}^2/\text{g}$).

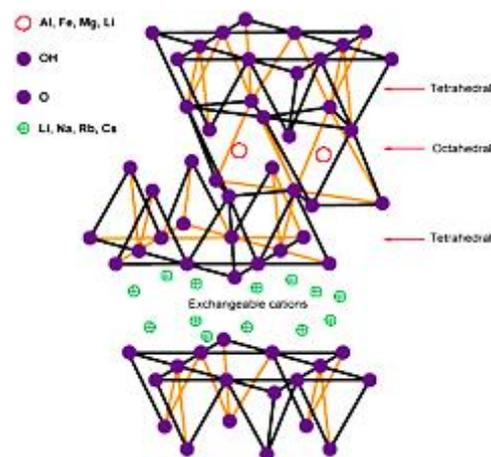


Figure 26 : Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite [176]

Les silicates lamellaires, comme la montmorillonite, sont très hydrophiles, ce qui les rend impossible à disperser correctement dans les matrices polymères majoritairement organophiles comme le PLA. C'est pourquoi une modification chimique de leur surface est nécessaire pour les rendre organophile, et créer des interactions plus favorables avec les polymères. Pour cela, on utilise un procédé dit d'organomodification, permettant ainsi de créer des montmorillonites organomodifiées (OMMT).

Cette opération consiste à échanger les cations (Na^+ ou Ca^{2+} le plus souvent) présents dans l'espace interfeuillet après purification de l'argile, par des cations porteurs de chaînes alkyles jouant le rôle d'organomodifiant, généralement de type alkylammonium. Le Tableau 6 présente la structure des principaux ammoniums quaternaires présents dans les OMMT commerciales produites par la société BYK.

Tableau 6 : Structure de montmorillonites organomodifiées (OMMT) commerciales

Nom commercial	Structure de l'organomodifiant	Taux d'organomodifiant (%m)
Cloisite 15A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	43
Cloisite 25A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{HT} \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	34
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	30

(HT : "Hydrogenated tallow" = chaîne grasse hydrogénée)

La sépiolite est un silicate de magnésium, dont la formule chimique est $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sous la forme de fibres ou d'aiguilles de 100 à 5000 nm de long, 10 à 30 nm de large et 5 à 10 nm d'épaisseur. De même que la montmorillonite, elle est constituée de lamelles formées de deux couches tétraédriques de silicates entourant une couche octaédrique comportant au centre un atome de magnésium. Mais, celles-ci sont séparées par des tunnels parallèles à la longueur de la fibre, nommés canaux zéolithiques (cf. Figure 27). Ces canaux fixent des molécules d'eau, ce qui rend la sépiolite naturellement hydrophile. Afin de rendre la sépiolite organophile et éviter l'agglomération des nanoparticules, sa surface peut être modifiée par des ammoniums quaternaires, des agents de couplage ou des acides de Lewis et de Brönsted [177].

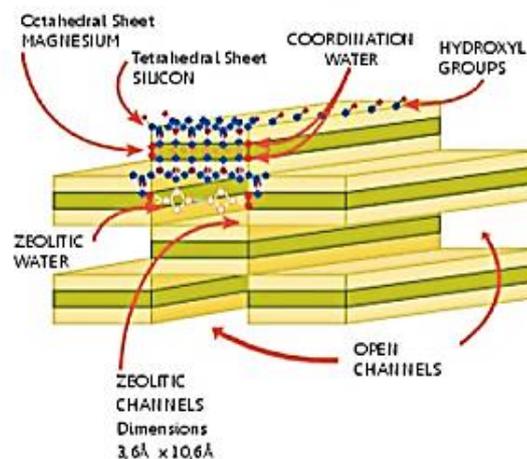


Figure 27 : Structure de la sépiolite

III.1.3. Silice

La silice, ou dioxyde de silicium, de formule générale SiO_2 , est composée de l'enchaînement de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ liés entre eux. La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux. Elle se présente alors principalement sous forme cristalline. Plusieurs phases peuvent exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation.

Il est également possible d'obtenir des silices synthétiques par différents procédés. Ces silices amorphes et divisées possèdent une surface spécifique plus importante comparée à la silice naturelle, en raison de leur géométrie (arrangement aléatoire des tétraèdres SiO_4) et de leur porosité. Ceci leur confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou d'interactions physico-chimiques.

On distingue ainsi deux grands types de silices de synthèse :

➤ Les silices précipitées

Elles sont obtenues par voie humide, c'est-à-dire à partir de silicates traités avec des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, pour produire après précipitation de fines particules de silice hydratées. Cette réaction est présentée sur la Figure 28.

Ce sont les conditions de réaction et de séchage qui déterminent la porosité la surface spécifique, la chimie de surface et le degré d'impuretés dans la silice de précipitation. Durant la préparation de ces silices, l'état de gel macroscopique est évité et des particules individuelles sont obtenues [178]. La taille des particules de ce type de silice est supérieure à $10 \mu\text{m}$.



Figure 28 : Réaction de synthèse de la silice de précipitation

➤ Les silices pyrogénées

Elles sont synthétisées lors de l'hydrolyse à haute température du tétrachlorure de silicium SiCl_4 dans une flamme, selon la réaction décrite à la Figure 29. Par ce procédé, le tétrachlorure de silicium est converti en une phase gazeuse, puis réagit spontanément et quantitativement dans la flamme avec l'eau formée de manière intermédiaire pour produire le dioxyde de silicium désiré.

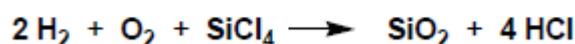
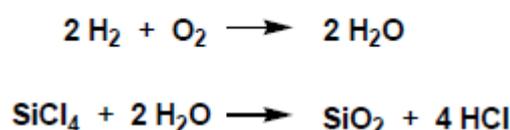


Figure 29 : Réaction de synthèse de la silice pyrogénée

Les silices pyrogénées sont structurées en trois échelles. Les particules primaires, dont la taille varie de 5 à 30 nm de diamètre, n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle, car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales. Les agrégats formés en fractale sont impossibles à casser, même sous l'action de forces de cisaillement. Ces agrégats sont ensuite susceptibles de se réunir sous la forme d'agglomérats.

La surface des particules de silice est couverte de fonctions hydroxyles rattachées aux atomes de silicium, nommées silanols, rendant la silice hydrophile. Par fonctionnalisation des groupements silanols par des silanes, il est possible de rendre la silice pyrogénée hydrophobe (cf. Figure 30) [179].



Figure 30 : Fonctionnalisation des groupements silanols de surface par des silanes

III.2. Effet des charges sur les propriétés des mélanges de polymères

Dans le cas des émulsions, il a été montré que l'adsorption de particules solides à la surface des deux fluides mis en jeu permettait de stabiliser de tels systèmes [180]. Pour y parvenir, certaines conditions sont nécessaires : les particules doivent mouiller parfaitement les liquides visés, la taille des particules doit être significativement inférieure au diamètre de la phase dispersée (< 1 µm) et le degré d'interactions entre particules doit être suffisant. La quantité de particules ajoutées s'avère enfin primordiale pour couvrir l'ensemble des interfaces, et empêcher la coalescence des gouttes par encombrement stérique [181].

Bien que les mélanges de polymères immiscibles soient des systèmes très visqueux, leur morphologie est similaire à celle des émulsions liquides, puisqu'ils s'apparentent en général à la dispersion d'une phase dispersée en gouttes dans une matrice continue. L'effet des charges minérales sur le comportement thermodynamique d'équilibre de phase de paires de polymères a été longuement étudiée par Lipatov et Nesterov [182]–[187]. Leurs travaux, complétés par Ginzburg [188] et confirmés par bon nombre d'études par la suite, montrent clairement l'influence des nanoparticules sur la thermodynamique des mélanges de polymères, par un retard de la cinétique de séparation de phases, et leur potentiel en tant que compatibilisant. L'ajout de nanoparticules minérales constitue depuis une méthode d'intérêt pour compatibiliser les mélanges de polymères.

Cet effet thermodynamique des nanoparticules minérales ajoutées dans les mélanges de polymères a très certainement des conséquences sur leur morphologie, en jouant sur les mécanismes de rupture et de coalescence des gouttes qui la contrôle, décrits dans la première partie de ce chapitre.

III.2.1. Effets sur la morphologie

Tout comme les copolymères, il a été observé que si la localisation sélective de charges se fait à l'interface des phases, cela entraîne un effet compatibilisant, au sens strict par diminution effective de la tension interfaciale ou bien de manière indirecte par inhibition de la coalescence des gouttes. Dans ce deuxième cas, les particules placées à la surface des domaines dispersés agissent en créant une interface solide barrière qui bloque la coalescence et stabilise le système. On parle alors d'effet Pickering, car ce mécanisme se rapproche de celui des émulsions de Pickering, dans lesquelles des mélanges phase aqueuse / phase organique sont stabilisés par des particules solides placées à l'interface des gouttes [189]–[191]. Cet effet a été observé pour expliquer la compatibilisation d'un mélange polyamide (PA) / copolymère éthylène-acrylate de méthyle (EA) par des nanotubes de carbone confinés à l'interface des phases [192]–[194]. La Figure 31 schématise l'action des nanotubes de carbone agissant comme inhibiteurs de coalescence dans un mélange PA/EA 10/90 massique.

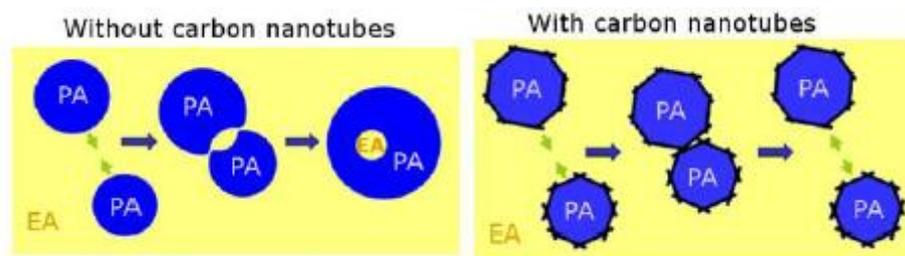


Figure 31 : Schéma de principe de l'effet Pickering empêchant la coalescence des gouttes de PA dans un mélange PA/EA 10/90 [194]

Lorsqu'elles ne sont localisées que dans une seule phase du mélange et non à l'interface, les nanoparticules peuvent également avoir un effet émulsifiant provoquant la réduction de la taille moyenne des phases dispersées. Cela est en particulier le cas des nanofeuillets d'argile et des fumées de silice. Cet effet peut être observé par le biais des courbes d'émulsification, traçant l'évolution de la taille des nodules dispersés en fonction de la fraction de nanoparticules introduites.

Par exemple, Yoo et al. [195] observent des diminutions de tailles des phases dispersées dans des mélanges polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) / PA6 de compositions variées chargés avec des nanoargiles (Cloisite 25A). Compte tenu de la bonne affinité entre les nanoargiles et le PA6, ces dernières se retrouvent exclusivement dispersées dans le PA6, peu importe que ce dernier soit sous forme de nodules dispersés ou joue le rôle de matrice.

Comme le montre la courbe d'émulsification à la Figure 32, une importante diminution de la taille moyenne des nodules est observée. Pourtant, aucune nanoparticule n'est présente à l'interface.

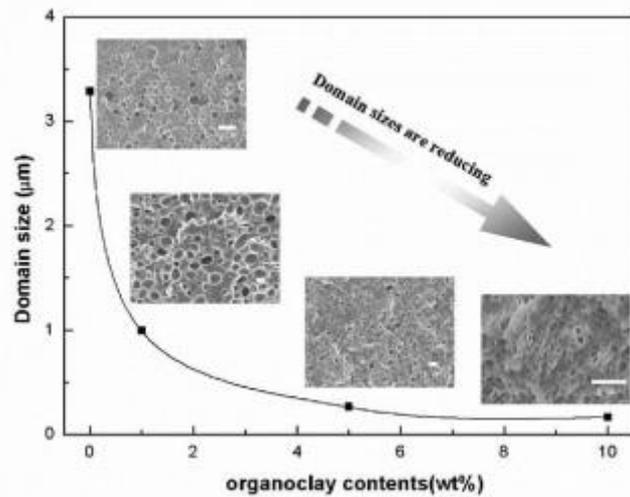


Figure 32 : Évolution de la taille moyenne de nodules de PA6 dispersés dans une matrice de LLDPE en fonction de la fraction massique de nanoargile (Cloisite 25A) introduite [195]

Les auteurs suggèrent donc ici que la dispersion sélective des nanocharges dans une phase (uniquement dans la phase PA6) et l'augmentation de viscosité relative qu'elle induit pour celle-ci est à l'origine de cette évolution morphologique. Cette hypothèse est d'autant plus probable que les nanofeuillets correctement exfoliés (c'est le cas ici) sont connus pour augmenter fortement la viscosité du polymère dans lequel ils sont contenus.

Du fait de cette augmentation, le rapport de viscosité entre les deux phases s'en trouve modifié, l'une des phases devenant plus visqueuse que l'autre. En général, la phase la plus visqueuse aura tendance à se disperser dans la phase la plus fluide, qui constituera alors la matrice.

L'incorporation de charges influence la taille des nodules dispersés mais peut également entraîner une variation de la morphologie obtenue. Dans le cas où des charges se trouvent en surface d'une goutte de polymère dispersée, une variation de la tension de surface et une augmentation des frictions à l'interface sont observées [196]. Cela peut conduire à des gouttes de forme plus allongée, décalant le domaine de co-continuité. Ainsi, il est observé dans la littérature un élargissement du domaine de co-continuité d'un mélange de polymères par ajout de charges.

Un certain nombre de travaux ont également recherché à établir des relations entre la morphologie et la rhéologie de mélanges chargés, mais en étudiant l'évolution de la morphologie sous l'effet du cisaillement, durant l'écoulement à l'état fondu, et son impact sur les propriétés rhéologiques.

Les travaux de Kong et al. se sont par exemple intéressés à la stabilité de la morphologie de mélanges PA6/PS 20/80 chargés de nanoparticules de silice hydrophile, soumis à différents taux de cisaillement [197], [198]. L'introduction de silice à de faibles concentrations (1-3%vol) suffit à diminuer sensiblement la taille des phases dispersées de PA6. Dans une première étude [197], les auteurs ont pu noter qu'à faible taux de cisaillement ($0,05 \text{ s}^{-1}$), la morphologie de ces mélanges devient instable et présente une coalescence des phases dispersées, d'autant plus importante que le taux de silice est élevé. Ainsi, après cisaillement, le diamètre des phases de PA6 dans le mélange avec 1% de silice passe de 15,2 à 25,1 μm , alors que dans le mélange contenant 3% de silice, celui-ci passe de 13,5 à 35,5 μm . Avec 5% vol de silice, les phases dispersées de PA6 sont de forme irrégulière non sphérique, de 200 μm dans leur plus grande dimension. En revanche, pour un taux de cisaillement plus élevé ($0,5 \text{ s}^{-1}$), la rupture des gouttes devient le phénomène majoritaire entraînant la diminution de la taille des phases dispersées de PA6 dans le mélange pur et celui contenant 1%vol de silice. À des taux de silice plus élevés, les phases dispersées de PA6 ne sont plus sphériques, mais allongées, fibrillaires, en particulier à 5%vol comme cela est visible Figure 33. Après avoir laissé le temps aux matériaux de se relaxer, ces phases allongées conservent leur géométrie dans le mélange à 5%vol de silice, alors que dans celui à 3%vol de silice, les phases allongées finissent par se rompre pour former des gouttes de grande taille. Le développement des phases allongées par l'ajout des nanoparticules de silice est attribué à l'augmentation de l'élasticité du PA6, dans lequel se localise la silice, et du temps de relaxation du PA6. Cela peut également être dû à la baisse de la tension interfaciale, qui augmente le nombre capillaire.

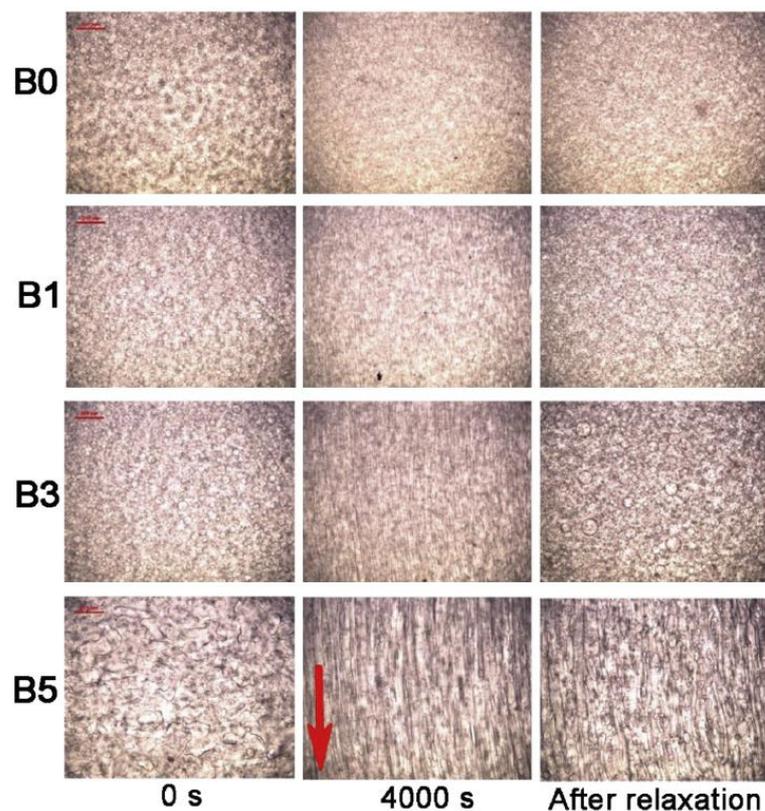


Figure 33 : Micrographies de mélanges PA6/PS (désignés Bn, avec n le taux de silice introduite) à l'état initial (0 s), après cisaillement à $0,5 \text{ s}^{-1}$ (4000 s) et après relaxation (After relaxation)

Dans une seconde étude consécutive [198], les auteurs ont observé les mêmes tendances, pour d'autres compositions en phase dispersée de PA6 (5 et 10%vol) avec des taux de silice semblables. Plus la concentration en phase dispersée ou en nanoparticules de silice est élevée, plus la coalescence des gouttes et la formation des phases allongées en fils sont accentuées, avec une meilleure stabilité de la morphologie, à taux de cisaillement élevé.

Ces différents mécanismes possibles et parfois interdépendants suscitent toujours à l'heure actuelle l'intérêt de nombreux chercheurs qui tentent de mieux découpler et interpréter les contributions relatives à chaque phénomène. Celles-ci dépendent des paramètres physico-chimiques des charges incorporées (taille, facteur de forme, chimie de surface), influençant directement la localisation et le potentiel effet compatibilisant des nanoparticules. Ces aspects seront traités dans la partie III.3.

III.2.2. Effets sur le comportement rhéologique

Comme nous l'avons évoqué avec les travaux de Yoo et al. [195], les nanoparticules ont une influence sur les propriétés rhéologiques d'une matrice polymère.

Le comportement rhéologique d'un polymère à l'état fondu s'apparente à celui d'un liquide non newtonien, caractérisé par une viscosité η dépendante du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Son évolution dépend de différents paramètres, tels que le poids moléculaire du polymère, la température, la pression et le temps, et reflète son organisation moléculaire en écoulement : mouvements intramoléculaires, enchevêtrement des chaînes, réseau de réticulation.

Les propriétés rhéologiques obtenues sont ainsi le fruit de la combinaison des réponses visqueuse et élastique du polymère, c'est pourquoi on parle de comportement viscoélastique des polymères. Pour l'évaluer, des essais dynamiques oscillatoires sont généralement utilisés. Ils consistent à mesurer la réponse du matériau à une déformation γ de type sinusoïdale de pulsation ω sous la forme :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (9)$$

Dans le domaine linéaire, la réponse en contrainte τ s'écrit :

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (10)$$

avec δ l'angle de perte.

Ce type d'essai permet de déterminer en plus de la viscosité, un module complexe de cisaillement G^* sous la forme :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \quad (11)$$

La partie réelle G' est associée à la réponse élastique et nommée module de conservation, alors que la partie imaginaire G'' est associée à la réponse visqueuse et nommée module de perte.

La viscosité complexe η^* s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (12)$$

Où η' et η'' sont définis tels que : $\eta' = \frac{G'}{\omega}$ et $\eta'' = \frac{G''}{\omega}$

Connaissant les propriétés associées à chaque polymère, les propriétés physiques (thermiques, rhéologiques, mécaniques, etc.) d'un mélange de polymères A/B peuvent être calculées sur la base d'une loi d'additivité, dite loi des mélanges linéaire, sous la forme :

$$P_{\text{mélange}} = w_A P_A + w_B P_B \quad (13)$$

P étant une propriété physique et w la fraction massique ou volumique.

Cette relation permet de prédire de manière très simple une propriété physique d'un mélange, mais elle est valable uniquement dans le cas idéal des mélanges de polymères miscibles, ce qui est rare. Il est donc couramment observé des déviations, positives ou négatives, de la valeur réellement obtenue par rapport à celle prévue par la loi d'additivité. C'est pourquoi de nombreux modèles ont été mis au point, afin de s'approcher au mieux de la réalité expérimentale, par la prise en compte d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques, dont la valeur est plus ou moins complexe à déterminer. Cette démarche de modélisation se complexifie d'autant plus avec l'ajout de nanoparticules, qui modifie les propriétés intrinsèques des matrices polymères composant le mélange étudié.

En rhéologie, la viscosité d'un mélange de polymères pourra ainsi être supérieure ou inférieure à la somme des viscosités propres à chaque polymère pondérée par sa fraction volumique, calculée par la loi d'additivité. Une valeur supérieure s'explique généralement par une miscibilité à l'état fondu, résultat d'interactions favorables non répulsives, sinon attractives entre les phases, alors qu'une valeur inférieure s'explique plutôt par une absence d'adhésion, pouvant occasionner un glissement à l'interface, ou de faibles interactions entre les phases. L'évolution de la morphologie du mélange durant l'écoulement à l'état fondu jouera également un rôle déterminant sur l'évolution des propriétés rhéologiques, comme nous avons pu le voir au paragraphe précédent.

L'ajout de charges dans un polymère va influencer sur son état de structuration en fondu, en fonction de différents facteurs propres à la charge ainsi qu'aux interactions polymère/charges et charges/charges.

L'effet le plus fréquemment rencontré est la hausse de la viscosité avec l'augmentation de la fraction volumique de charges introduites. Ce type d'effet apparaît pour des taux de charges faibles. Ainsi, comme ont pu le montrer Hao et al. [199], l'ajout de 1,1 %vol de silice nanométrique (7 nm de diamètre) dans le PLA suffit à augmenter d'une décade sa viscosité à basse fréquence.

En augmentant le taux de silice introduite, les auteurs ont observé à basse fréquence une hausse significative de la viscosité au-dessus de 2,8%vol, ainsi que l'apparition d'un plateau pour G' pour un taux de 9% vol. Les auteurs attribuent ce plateau, révélateur d'un comportement de type solide, à la formation d'un réseau par les nanoparticules de silice, réseau justifié par le concept de percolation. Ce seuil correspond à la concentration de charges à laquelle se fait la transition entre un comportement de type liquide et un comportement de type solide. Du point de vue physique, le phénomène de percolation apparaît quand les particules ou leurs interphases sont en contact par au-moins un point et forment un réseau tridimensionnel continu à travers la matrice.

Ce phénomène est fréquemment observé dans les nanocomposites à base de nanotubes de carbone, dans lesquels l'amélioration des propriétés diélectriques du matériau passe par la percolation électrique des nanoparticules, à condition qu'ils soient bien dispersés et en concentration suffisante. Le seuil de percolation de la silice a été évalué entre 1 et 3,3 %vol, selon la nature de la matrice polymère en jeu [200]–[202]. Pour des cisaillements élevés, la littérature montre que la contribution des nanoparticules diminue nettement et le comportement de la matrice polymère est dominant.

Les mêmes auteurs montrent également que la taille des particules constitue un facteur déterminant dans l'évolution des propriétés rhéologiques d'un polymère, principalement aux plus basses fréquences. Il a également été montré que la géométrie de la charge et son orientation dans le polymère sont d'autres paramètres d'influence sur les propriétés rhéologiques à considérer [203].

Enfin, la modification de surface des nanoparticules [204] ou leur ajout en combinaison avec des petites quantités d'additifs tels que des agents de couplage, des tensioactifs, lubrifiants, dans les matrices polymères peut affecter de manière significative les propriétés rhéologiques, en modifiant, entre autres, la qualité des interactions entre la nanoparticule et le polymère.

Acik et al. [205] ont ainsi pu noter que la nature de l'organomodifiant entre les feuillets d'une OMMT n'influe pas sur l'évolution de la viscosité et du module de conservation en fonction de la fréquence du PLA, mais sur la valeur de ces propriétés à une fréquence donnée. Parmi les OMMT étudiées, seules les cloisites C25A et C30A conduisent à une légère augmentation des propriétés rhéologiques du PLA, signe d'une meilleure compatibilité avec cette matrice polymère, comme les spectres de diffraction X et les observations MEB semblent l'indiquer.

À basse fréquence, l'addition d'un compatibilisant réactif de type éthylène-glycidylméthacrylate (E-GMA) dans ce même nanocomposite PLA/C25A augmente davantage les propriétés rhéologiques obtenues, comparées à celles du PLA pur et du nanocomposite PLA/C25A. Cela s'explique par une nette amélioration des interactions entre le PLA et la C25A par le biais du compatibilisant.

Cependant, le placement préférentiel des feuillets de la C25A à l'interface PLA/E-GMA inhibe les interactions entre le PLA et l'E-GMA, puisque le module de conservation G' à basse fréquence du composite PLA/E-GMA est plus important que celui du nanocomposite PLA/E-GMA/C25A, et présente un léger plateau laissant entrevoir un comportement de type solide.

Signalons enfin que le degré de dispersion, et celui d'exfoliation des nanoparticules de type OMMT, ont toute leur importance dans l'évolution des propriétés rhéologiques d'une matrice polymère.

Dans un mélange de polymères, une nanoparticule pourra ainsi modifier la viscosité ainsi que l'élasticité de la phase dans laquelle elle se trouve, et donc conduire à une modification plus ou moins significative des propriétés rhéologiques du mélange. Hao et al. ont noté que l'ajout de silice dans un mélange PLA / polyméthacrylate de méthyle (PMMA) 50/50 réduit l'étendue du domaine viscoélastique linéaire lors d'un essai de balayage en déformation, d'autant plus que son taux est élevé [206]. Zhang et al. ont étudié des mélanges PLLA/PS, dans lesquels ils ont ajoutés de 1 à 5%vol de silice. Les auteurs ont établi que l'évolution de G' en fonction de la fréquence ω est dépendante de la morphologie du mélange [207]. Ainsi, à basse fréquence ($0,01 \text{ rad/s} < \omega < 0,2 \text{ rad/s}$), pour les mélanges constitués de 50 à 60%vol de PS, G' évolue linéairement avec la fréquence, ce qui indique la présence d'une structure co-continue pour ces mélanges [208]–[211]. Pour les autres compositions étudiées, la courbe de G' présente un épaulement, lié à la formation d'une structure matrice-phase dispersée. En présence de silice, une augmentation de G' plus ou moins marquée selon la composition en polymères est observée, jusqu'à l'obtention d'un plateau à basse fréquence à partir de 2%vol de silice, la plus forte hausse étant constatée pour les mélanges composés de 40 à 60%vol de PS. L'incorporation d'1% de silice n'a par contre quasiment aucun impact sur l'évolution de G' avec la fréquence pour les mélanges constitués de 30, 70 et 80%vol de PS.

Ce constat reflète la modification morphologique des mélanges induite par l'addition de nanoparticules de silice, à savoir un affinement de la morphologie.

Huitric et al. [212], puis Ville et al. [213], ont pu établir que la localisation des nanoparticules à l'interface d'un mélange apporte une contribution significative à l'évolution des propriétés rhéologiques de ce dernier. Leurs travaux ont porté sur l'étude de mélanges PE/PA12 80/20 et 20/80 chargés avec 1 à 6% de C30B. Ils montrent tout d'abord que l'ajout de C30B diminue la taille des phases dispersées dans les deux mélanges, d'autant plus que le taux de C30B est élevé, jusqu'à se stabiliser au-dessus de 2%. Les observations en microscopie électronique en transmission (MET) montrent que les nanoparticules de C30B se placent à l'interface, formant une couche intermédiaire dénommée interphase.

Cette interphase entourant les phases dispersées est constituée de PA12 et de C30B, dont l'épaisseur et l'organisation structurale évolue avec le taux de nanoparticules. À 1%, les feuillets de C30B légèrement exfoliés forment une couche unique présentant des défauts, c'est-à-dire des manques, la rendant discontinue. À 2%, l'interface est saturée et un empilement des feuillets de C30B intercalés par des chaînes de PA12 sur plusieurs couches est observé, ce qui augmente l'épaisseur de l'interphase. Au-dessus de 2%, cette tendance se poursuit, jusqu'à avoir des effets de pelage (*'peeling'*) dans le cas du mélange PE/PA12 20/80 et la présence de C30B dans la phase PA12 de ce mélange.

Lors des essais rhéologiques dynamiques, les évolutions respectives de la viscosité complexe et du module de conservation en fonction de la fréquence sont influencées par l'existence de cette interphase, lorsque le taux de C30B est suffisamment élevé. À basse fréquence, la courbe de η^* du mélange PE/PA12 80/20 forme un plateau, dont la valeur augmente avec le taux de C30B. Puis, à 4% de C30B, la courbe de η^* présente un second plateau vers 0,1 rad/s, que les auteurs attribuent à la relaxation de l'interphase viscoélastique en plus de la phase PA12 dispersée (cf. Figure 34 a).

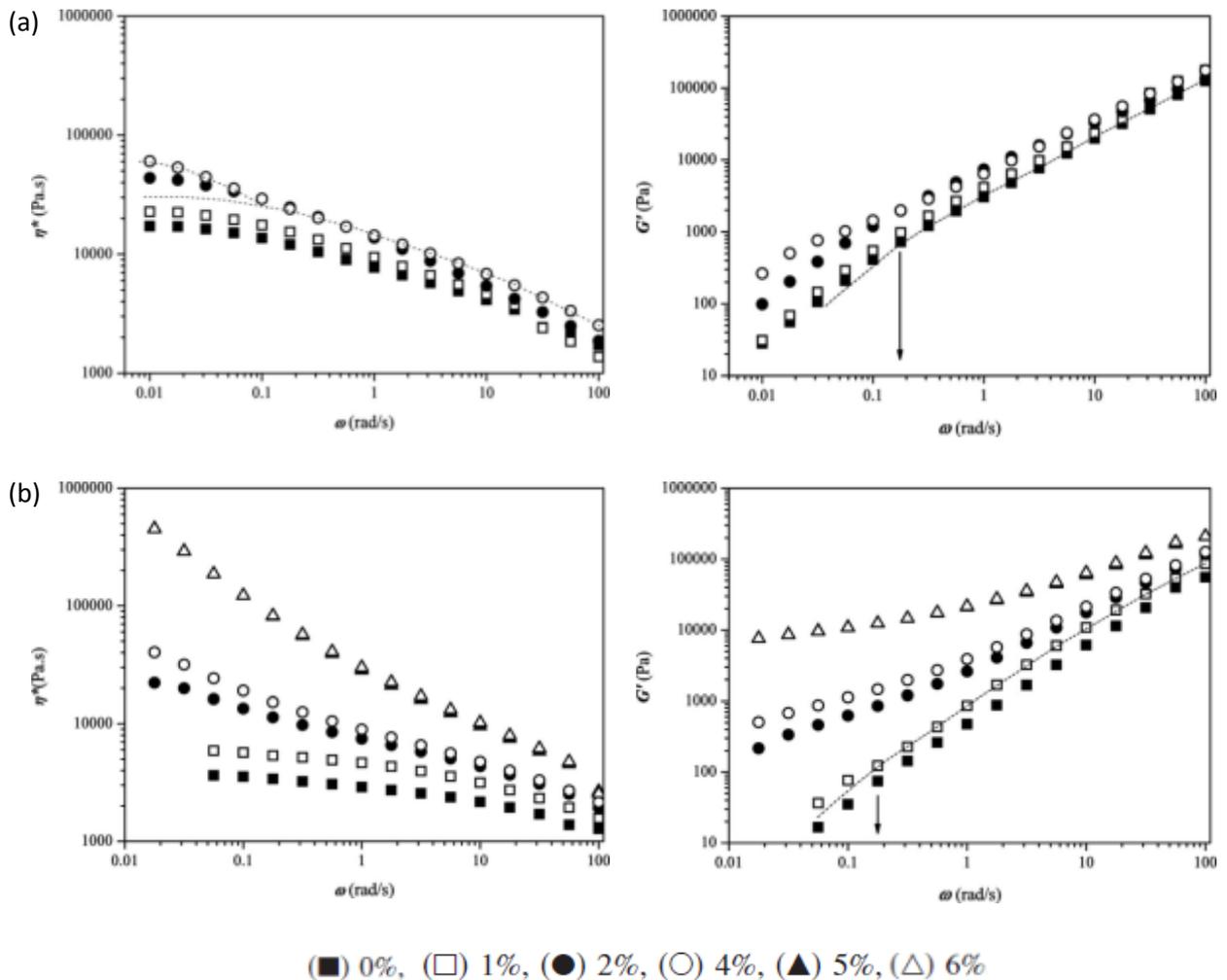


Figure 34 : Évolution du module de conservation (G') et de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence de mélanges PE/PA12 (a) 80/20 (b) 20/80 selon le taux de C30B [212]

Cela a été confirmé par le spectre de relaxation de ce matériau, qui présente deux pics avec deux temps caractéristiques à 8 s et 60 s, respectivement associés à la phase PA12 dispersée et à l'interphase. Ce 2^{ème} pic est également présent sur les spectres de relaxation des mélanges PE/PA12 80/20 contenant 1 et 2% de C30B, mais à des temps bien plus courts, de 12 et 15 s respectivement. L'allongement de la durée de relaxation avec le taux de C30B est à relier avec l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase, même si les auteurs estiment que c'est un critère insuffisant du fait des nombreux défauts et irrégularités de l'interphase dans sa structure. La courbe de G' présente le même type d'évolution, pour les mêmes raisons (cf. Figure 34 a).

L'évolution du comportement rhéologique du mélange PE/PA12 20/80 est en revanche plus classique, similaire à celui d'un nanocomposite, avec une très nette augmentation de η^* et G' vers les basses fréquences, jusqu'à l'obtention d'un plateau pour G' avec un taux de C30B de 6% (cf. Figure 34 b).

III.2.3. Effets sur les propriétés mécaniques

Les nanoparticules minérales possèdent une rigidité intrinsèque et une surface spécifique élevées, leur permettant d'apporter généralement des propriétés mécaniques renforcées à une matrice polymère. Il faut en effet nuancer ce propos, car leurs bénéfices dépendent d'un grand nombre de caractéristiques propres à la charge : facteur de forme, distribution granulométrique, nature chimique. La dispersion des nanoparticules ainsi que leurs interactions avec la matrice polymère constituent également des paramètres clés, qui conditionneront la morphologie du nanocomposite élaboré et le transfert de contraintes qu'elles assurent.

Les paramètres généralement évalués sont le module d'élasticité, la déformation et la contrainte maximale à la rupture. Ces paramètres sont propres au comportement statique d'un matériau, déterminés par des essais de traction uniaxiale. Il est également possible d'évaluer, par le biais de tests de résistance au choc, le comportement dynamique des polymères, mais cela ne fera pas l'objet de notre étude.

III.2.3.1. Rigidité

Bon nombre de travaux se sont orientés sur l'ajout de silicates lamellaires, en particulier de montmorillonites organomodifiées (OMMT), dans les polymères. Comme cela a été décrit précédemment, ces charges nanométriques sont constituées de feuillets, dont l'espace intermédiaire se compose de cations ammonium. En choisissant un procédé adéquat et si les interactions entre ces cations et les chaînes polymères sont suffisamment favorables, il est possible d'obtenir une morphologie intercalée voire exfoliée, qui permettra d'assurer un transfert optimal des contraintes de la matrice vers les charges.

Par exemple, Chang et al. [214] ont observés que l'ajout d'OMMT dans le PLA conduit à une augmentation du module d'élasticité, dit d'Young, comme cela est généralement le cas lors de l'ajout de nanoparticules minérales dans une matrice polymère.

Plus généralement, la variation du module d'Young est dépendante de la taille et de la forme des nanoparticules. Nielsen explique qu'une diminution de la taille d'une charge se traduit par une augmentation de l'aire spécifique [215]. Ainsi, si le polymère et la nanoparticule ont une bonne affinité, la quantité d'interactions globale augmente et fait évoluer favorablement le module. En ce qui concerne la forme, il a été montré que des charges lamellaires entraînent une augmentation importante du module, si les lamelles sont orientées dans le sens de la sollicitation. Le facteur de forme doit donc être également pris en compte comme facteur de variation du module, tout comme la fraction volumique de la charge incorporée. Il a néanmoins été montré que le module n'est pas influencé par l'adhésion entre la charge et la matrice [216]–[218]. Le module d'Young est, en effet, mesuré à une déformation relativement faible, entre 0,05 % et 0,25% selon la norme ISO 527, ce qui est une sollicitation insuffisante pour provoquer la séparation interfaciale. Comme nous l'évoquerons dans le paragraphe suivant, ce facteur rentre plutôt en jeu dans l'évolution de la ductilité du mélange.

Dans un mélange de polymères, une nanoparticule pourra apporter potentiellement une amélioration des propriétés mécaniques du mélange en fonction de la phase dans laquelle elle se trouve. Filippone et al. ont noté que l'ajout de 20% en masse de cloisite 15A (C15A) dans le PA11 conduit à une augmentation de son module de 50% [219]. En introduisant ce PA11 chargé en tant que mélange-maître dans du polyéthylène (PE), les auteurs ont préparés différents mélanges PE/PA11/C15A composés de 10 à 40% de PA11 et de 2 à 8% de C15A.

Les modules d'Young de ces mélanges sont 20 à 30% plus élevés que les mélanges non chargés correspondants. Mais, il est aussi nécessaire de prendre en considération les impacts que les nanoparticules ont sur la morphologie du mélange selon leur localisation, comme cela a été décrit précédemment. Ainsi, dans le cas de ces mélanges, les auteurs jugent que l'augmentation du module constaté s'explique également par un affinement de la morphologie. Ce dernier est dû à l'accroissement de la viscosité du PA11 dispersé dans lequel se trouvent les nanoparticules de C15A, qui empêche la coalescence des phases dispersées.

Différentes études ayant trait à des mélanges à base de PLA et de nanoparticules d'OMMT, mais également de sépiolite et de silice, mettent aussi en lumière un lien étroit entre les propriétés mécaniques et la morphologie induite par la présence de nanoparticules dans le système.

Ebadi-Dehagahni et al. ont étudié deux systèmes à base de PLA, de PP et de cloisite, en présence ou non d'un compatibilisant réactif [220]. Le premier système riche en PP se compose de 75% de PP et de 25% de PLA, dans lequel 1 à 7% de C15A ont été ajoutés. Le second système riche en PLA est l'inverse du premier, puisqu'il se compose de 75% de PLA et de 25% de PP, dans lequel 1 à 7% de cloisite 30B ont été ajoutés. La C30B a été choisie pour ce second système à cause de la nature polaire du PLA et sa meilleure affinité reconnue avec le PLA. La C15A a été sélectionnée pour le premier système, du fait de sa nature apolaire avec un organomodifiant à longue chaîne alkyle, idéal pour créer des interactions favorables avec le PP. Dans les deux systèmes étudiés contenant 5% de cloisite, les auteurs ont observés une diminution nette du diamètre des phases dispersées, signe d'un effet compatibilisant des nanoparticules de cloisite. Celle-ci est un peu plus importante dans le système riche en PP, laissant penser que la C15A a un pouvoir compatibilisant supérieur à celui de la C30B. Ils ont également pu noter que les nanoparticules aussi bien de C30B que de C15A sont localisées dans la phase PLA. La diminution de taille des phases dispersées apportée par l'effet compatibilisant des cloisites dans les deux systèmes a un effet bénéfique sur certaines de leurs propriétés mécaniques. En effet, comparé aux systèmes non compatibilisés, une augmentation de leur module d'Young a été relevée de 23,5% pour le mélange riche en PLA et de 25% pour le mélange riche en PP.

Mais, dans le même temps, une diminution de leur contrainte et de leur élongation à la rupture, plus ou moins importante selon les systèmes, est constatée. Cela est souvent le cas dans les polymères chargés de nanoparticules, comme nous en discuterons dans la partie suivante.

En ajoutant un compatibilisant réactif à base d'éthylène, d'acrylate de butyle et de glycidylméthacrylate (EBA-GMA), la morphologie des deux systèmes étudiés s'en trouve modifiée. L'ajout de ce compatibilisant a tout d'abord réduit davantage le diamètre moyen des phases dispersées. De plus, il a entraîné une migration des nanoparticules de cloisite de la phase PLA vers l'interface entre le PLA et le PP. Cela s'explique certainement par une meilleure affinité des nanoparticules de cloisite avec l'EBA-GMA, lui-même situé à l'interface entre le PLA et le PP. Du fait de ce changement de la localisation des nanoparticules de cloisite, les propriétés mécaniques sont considérablement affectées. Le module d'Young des systèmes contenant des nanoparticules de C30B ou de C15A et de l'EBA-GMA est ainsi bien inférieur à celui des systèmes contenant uniquement des nanoparticules de cloisite. Ce résultat montre bien un lien direct de cause à effet entre la localisation d'une nanoparticule dans un mélange de polymères, en particulier à l'interface, et les propriétés mécaniques de ce mélange. Un constat similaire fut établi par Nuñez et al. dans leurs travaux sur un mélange PLA/PP contenant de la sépiolite et différents compatibilisants greffés anhydride maléique [221]. Cette étude souligne également l'importance des interactions entre les nanoparticules et les autres constituants du mélange, qui influent sur leur dispersion, et dans le cas des OMMT sur la possibilité d'intercalation voire d'exfoliation dans une matrice polymère.

III.2.3.2. Ductilité

La plupart du temps, l'augmentation du module (et donc de la rigidité) du matériau se fait au détriment de sa ductilité, caractérisée par l'allongement à la rupture en traction.

Une amélioration de celle-ci reste néanmoins possible, mais à faible taux de charges, comme ont pu l'observer Chang et al. [214]. Cette amélioration est souvent suivie d'une baisse quand le taux de charge augmente, ce qui s'explique là encore par la présence d'agrégats de nanoparticules dans la matrice. Il en est de même concernant la variation de la contrainte à la rupture ou au seuil d'écoulement, extrêmement dépendante de l'affinité entre les charges et la matrice et de la qualité de la dispersion. La taille des nanoparticules et leur facteur de forme sont également des paramètres importants dans la valeur de la déformation et de la contrainte au seuil d'écoulement.

Reynaud [222] a observé que, pour des nanocomposites PA6/silice, la contrainte au seuil d'écoulement est plus importante dans le cas des particules de petite taille (17 et 30 nm et agglomérées) par rapport aux particules de plus grande taille (80 nm et bien dispersées). Dans ce cas, les agrégats rassemblent des particules liées par des liaisons fortes et la géométrie de l'agrégat conduit à un meilleur transfert de charge [223].

La plupart des auteurs expliquent que l'amélioration de la contrainte en traction est plus importante pour les particules de plus petites tailles, parce qu'elles limitent les sites de concentrations de contrainte dans le matériau ou bien parce qu'elles créent une aire de contact plus importante entre la matrice et elles-mêmes [224]–[226]. Cela leur permet d'assurer *in fine* un meilleur transfert de contrainte de la matrice vers elles-mêmes, comparé à celui apporté par les particules de grande taille.

Dans ses travaux, Reynaud [222] a également comparé la contrainte et la déformation au seuil d'écoulement pour le PA6 renforcé par des silices et des montmorillonites : les contraintes au seuil d'écoulement pour les particules avec le plus haut rapport de forme se sont avérées les plus importantes, à taux de dispersion identique. Cette constatation serait reliée au mécanisme de transfert de charge plus important dans les cas des plaquettes, telles que les montmorillonites.

Yu et al. ont montré que les interactions d'une silice hydrophobe avec le PLA et un polyuréthane thermoplastique (TPU) dans un mélange 90/10 ont une influence sur les propriétés mécaniques du nanocomposite [227]. Les auteurs montrent par étude infrarouge (IRTF) que les groupements hydroxyles de la silice créent des liaisons hydrogène avec le groupe uréthane du TPU, plus polaire que le groupement ester du PLA. La silice choisie permet ainsi d'améliorer l'adhésion interfaciale entre le PLA et le TPU, d'autant plus favorablement qu'elle se localise à l'interface du mélange, suite à sa migration depuis la matrice PLA dans laquelle elle a été introduite initialement.

Cela se traduit par une augmentation des propriétés de résistance à l'impact Izod, de contrainte et d'élongation à la rupture, lorsque 1 et 2% de silice sont ajoutés, comparées à celles du mélange pur. En revanche, pour un taux de silice de 5%, une nette détérioration de ces mêmes propriétés mécaniques fut observée, à l'exception de la contrainte à rupture. Cette étude est un exemple parmi tant d'autres, de l'extrême dépendance de la variation des propriétés mécanique à grandes déformations, à savoir l'élongation et la contrainte à la rupture, vis-à-vis de l'affinité entre les charges et la matrice et de la qualité de la dispersion.

III.2.4. Effets sur le comportement au feu

En raison de surfaces spécifiques et de facteurs de forme élevés, les nanoparticules sont susceptibles de promouvoir des effets barrière et d'exercer des processus catalytiques sur la décomposition des polymères. Avant de décrire ces effets, il convient de poser des bases sur la dégradation thermique et la combustion des polymères, ainsi que sur leur ignifugation.

III.2.4.1. Dégradation thermique et combustion des polymères

La combustion est une réaction chimique fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements [228]. C'est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres et se déroulant en de nombreuses étapes. Ce processus peut-être décomposé en trois étapes principales : l'échauffement, la dégradation thermique, l'inflammation et la propagation de la flamme (cf. Figure 35).

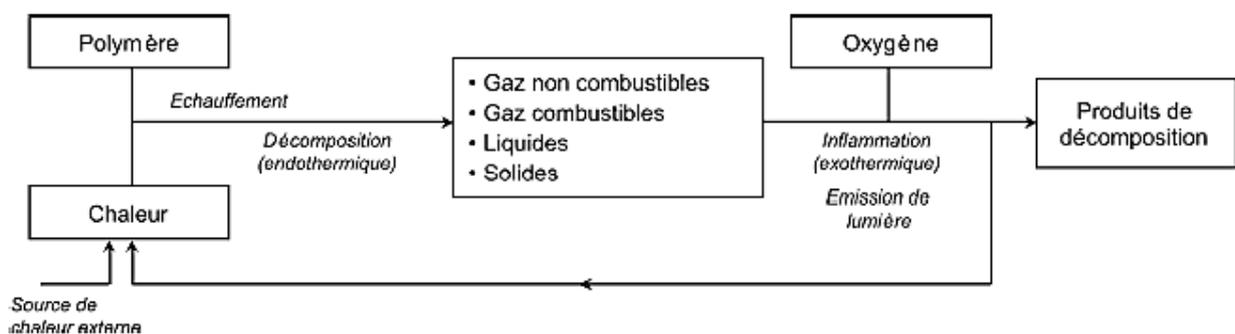


Figure 35 : Schéma descriptif du procédé de combustion

En présence d'une source de chaleur externe (source radiative, flamme), le polymère va s'échauffer, c'est-à-dire que sa température va augmenter. Si le polymère est thermoplastique, on observera alors un changement de son aspect physique : dans un premier temps, il s'agira d'un ramollissement puis, dans un deuxième temps, de sa fusion et de son écoulement. Dans le cas des polymères thermodurcissables, le réseau tridimensionnel empêche le ramollissement et la fusion, et ils passent directement à l'étape de décomposition thermique.

La décomposition thermique est un phénomène endothermique, qui nécessite l'apport d'une énergie supérieure à l'énergie des liaisons chimiques des macromolécules (de 200 à plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le mécanisme de décomposition dépend de la nature de la liaison chimique en jeu, de la structure du polymère, et de la présence ou non d'oxygène : on distingue ainsi la décomposition thermique oxydante de la décomposition thermique non oxydante.

III.2.4.2. Ignifugation des polymères

Si l'apport d'énergie par échauffement est suffisamment important et se fait en présence d'air, le polymère va brûler et s'enflammer se manifestant par l'apparition d'une flamme : c'est l'étape d'inflammation ou d'ignition. Celle-ci dépend de nombreux facteurs tels que la concentration en oxygène dans le milieu, la température et les caractéristiques physico-chimiques du polymère. L'inflammation est qualifiée de spontanée si l'apport d'énergie provient de l'exothermicité de la réaction d'oxydo-réduction du matériau, ce qui est le plus couramment observé, ou de provoquée si c'est une source de chaleur extérieure comme une flamme, une particule incandescente, une gouttelette de liquide enflammée, qui fournit l'énergie nécessaire. La propagation de la flamme, autrement dit le feu, survient enfin par le biais des transferts de chaleur au sein du polymère et de sa pyrolyse qui autoalimentent la flamme.

Afin de réduire la combustion des polymères et d'améliorer leur comportement au feu, l'ajout de composés qualifiés de retardateurs de flamme (RF) est la principale stratégie d'ignifugation développée. Ces substances agissent par de multiples modes physiques et/ou chimiques en phase gazeuse ou en phase condensée, de sorte à augmenter la résistance de la matière à l'ignition, et une fois que l'ignition se produit, à ralentir ou inhiber la propagation de la flamme :

➤ Actions physiques

- *Refroidissement* : L'additif RF va se décomposer par une réaction endothermique, et provoquer une diminution de la température du matériau l'environnant. Ce processus limite ainsi le potentiel de combustion du polymère. Dans cette catégorie, nous pouvons citer les hydroxydes métalliques, comme l'hydroxyde d'aluminium (ATH), et les composés azotés (mélamine et dérivés).
- *Dilution* : La décomposition thermique du RF entraîne un dégagement de gaz inertes (CO_2 , NH_3 , H_2O). Ces gaz émis vont se mélanger avec les gaz combustibles, dont la concentration diminue en dessous du seuil d'ignition, ce qui limite leur contribution à la combustion. C'est par exemple le cas des composés minéraux hydratés, tel que l'ATH.
- *Formation d'une couche protectrice* : Certains retardateurs de flamme conduisent à la formation d'une couche protectrice cohésive, limitant le transfert de chaleur et de masse entre le polymère et la flamme, ainsi que l'alimentation en oxygène. Cela est le cas pour les composés phosphorés, comme le polyphosphate d'ammonium (APP) par exemple.

➤ Actions chimiques

- *Inhibition de la combustion* : Dans la phase gazeuse, les RF peuvent inhiber les mécanismes de combustion, en interagissant avec les radicaux libres, ce qui ralentit la propagation de la flamme. Par exemple, les composés halogénés vont émettre des radicaux X^\bullet qui vont piéger les radicaux HO^\bullet et H^\bullet . Les oxydes métalliques peuvent également agir de la sorte, en adsorbant à leur surface les radicaux HO^\bullet .
- *Formation d'une couche protectrice* : Ce processus est le fruit de réactions de déshydratation, de cyclisation ou de réticulation entre le polymère et le RF. La couche carbonnée (« char ») alors formée fait office de barrière à l'oxygène et à la flamme et peut éventuellement être expansée (phénomène d'intumescence).

➤ Action physico-chimique : le phénomène d'intumescence

Les modes d'action des RF sont des procédés complexes pour lesquels plusieurs phénomènes physiques et chimiques peuvent se produire simultanément. Par exemple, un RF se décomposant par une réaction endothermique peut diluer les gaz combustibles par la formation de gaz inerte. La combinaison de ces effets favorable se manifeste essentiellement par le phénomène d'intumescence, caractérisé par l'expansion d'une couche protectrice à la surface de l'échantillon lors de la combustion du matériau, l'isolant de la flamme.

3 éléments, produits par la décomposition du (ou des) RF introduit(s), sont nécessaires à la survenue de ce phénomène : un agent source d'acide, un agent source de carbone dit de carbonnement et un agent gonflant. Des exemples possibles de composés pour ces 3 agents sont visibles à l'Annexe 1 a [229]. Chacun de ces éléments doit intervenir dans un ordre précis pour permettre à l'intumescence d'apparaître :

- (1) Libération de l'agent source d'acide par décomposition du RF.
- (2) Réaction d'estérification entre l'acide et l'agent source de carbone, composé hydroxylé capable de générer une carbonisation, qui peut être le polymère lui-même.
- (3) Décomposition de l'ester formé par déshydratation conduisant à la formation d'un résidu carbonné organique et de l'agent gonflant. La décomposition de ce dernier libère des gaz (NH_3 , H_2O , CO_2 , HCl ,...), permettant le développement de la structure intumescence gonflée. Ce générateur de gaz peut également contribuer au phénomène de carbonisation (cas de la mélamine par exemple).

Au cours de la décomposition, les caractéristiques d'un RF évoluent et varient d'un polymère à l'autre selon leur structure physique. Il est par conséquent difficile d'attribuer un seul mode d'action à chaque RF, même si une prépondérance d'un mode peut être identifiée.

Du point de vue chimique, les RF peuvent être classés en différentes catégories : les composés halogénés (bromés essentiellement), les composés phosphorés (phosphates, phosphonates, phosphinates...), les composés azotés (mélamine et ses dérivés), les composés siliciés (silicones, silices, silicates...), et les composés minéraux hydratés (hydroxydes métalliques, borates, hydroxycarbonates...).

III.2.4.3. Actions ignifugeantes des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent jouer le rôle de retardateur de flamme, mais également de stabilisant thermique. En effet, lors de la décomposition thermique d'un matériau polymère, les interactions entre les nanoparticules et la matrice polymère peuvent retarder la libération des produits de décomposition et contribuer de ce fait à améliorer en premier lieu la stabilité thermique du polymère. Pour parvenir à cet effet, il est essentiel d'avoir les meilleures dispersions et distributions possibles des nanoparticules dans la matrice polymère, afin de maximiser ces interactions. Cela entraîne une restriction de la mobilité macromoléculaire et un accroissement de la viscosité du polymère.

L'amélioration de la réaction au feu par les nanoparticules se fait dans certains cas par le biais de mécanismes semblables à ceux rencontrés avec les retardateurs de flamme usuels, mais avec certaines spécificités liées à leur facteur de forme, à leur surface spécifique et à la nature chimique de leur surface.

La création d'une couche barrière constitue l'un des mécanismes clés observés avec les nanoparticules, en particulier lamellaires. Lors de la dégradation thermique, les nanoparticules vont s'accumuler à la surface du matériau, par ablation du polymère et/ou par migration vers la surface exposée au flux de chaleur. Par effet de concentration en composés minéraux, une couche rigide va alors se former, limitant la diffusion de la chaleur, de l'oxygène et des espèces volatiles en phase gaz issues de la décomposition. Les nanoparticules lamellaires de type argiles organomodifiées ralentissent également la diffusion des produits de décomposition, de l'oxygène et de la chaleur, en induisant un chemin tortueux à travers le matériau (cf. Figure 36).

Les autres effets des nanoparticules permettant d'améliorer la réaction au feu des polymères sont :

- La modification du mode de dégradation thermique des polymères conduisant par des processus de catalyse hétérogène à la formation d'une structure charbonnée éventuellement expansée : cela limite la température du matériau résiduel, et dissipe dans certains cas le flux de chaleur incident par réémission radiative ;
- Le piégeage des radicaux formés lors de la dégradation thermique et le processus de combustion, par adsorption à leur surface ;
- La modification de la diffusivité thermique à l'intérieur du matériau.

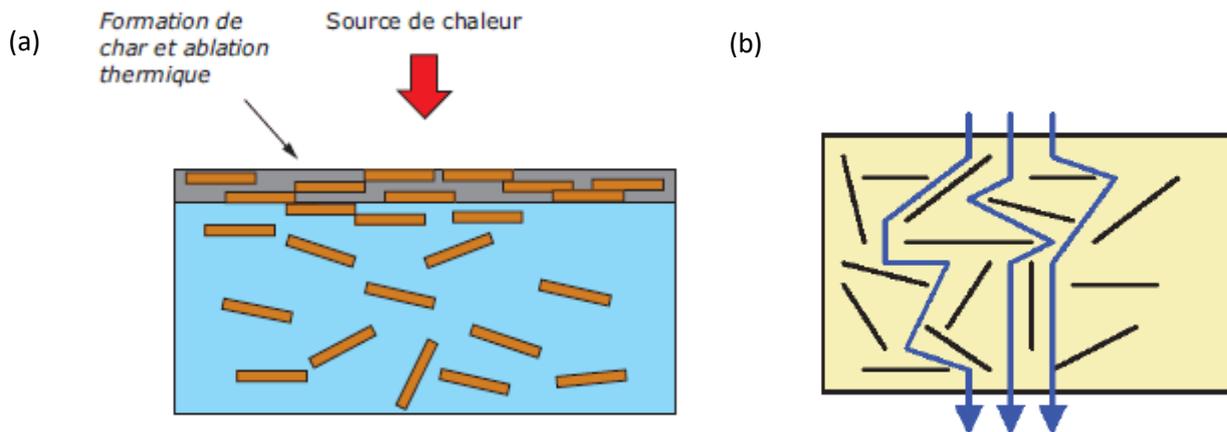


Figure 36 : Schémas décrivant dans un nanocomposite à charges lamellaires : (a) la formation de la couche barrière [230], (b) le chemin de diffusion des gaz [231]

Bien que les effets des nanoparticules soient variables selon la matrice polymère, une tendance générale est néanmoins observée en fonction du type de charge (cf. Annexe 1 b). Les facteurs pouvant influencer sur la qualité et l'intensité de ces effets sont le degré de dispersion et le taux de charge.

Les nanocomposites présentent ainsi des propriétés ignifugeantes intéressantes, comme la réduction du débit calorifique maximal ('*peak of Heat Release Rate*' – pHRR), la formation d'un char et parfois l'augmentation du temps d'ignition, c'est-à-dire du temps d'apparition de la flamme [232].

L'incorporation de faibles taux massiques de nanoparticules (< 5%) est adéquate pour obtenir ce type de propriétés, alors que les RF classiques sont incorporés à des taux massiques bien supérieurs (au-delà de 50% assez souvent). Malgré tous leurs avantages, les nanoparticules seules ne permettent pas d'atteindre des niveaux de réaction au feu satisfaisant les standards industriels pour de nombreuses applications, telles que les transports ou la câblerie. Il reste donc indispensable de les associer avec des RF usuels, pour créer des systèmes tirant parti des synergies pouvant exister sur différentes propriétés de réaction au feu.

De nombreuses études ont notamment relaté l'intérêt de la combinaison de RF tels le trihydroxyde d'aluminium (ATH) ou l'hydroxyde de magnésium (MDH) avec des argiles organomodifiées dans des polyoléfines telles le polyéthylène ou l'éthylène vinyle acétate [233]. L'incorporation d'environ 5 % en masse de nanoparticules phyllosilicates modifiées en substitution de minéraux hydratés dans des polymères chargés à un taux global d'environ 60 % en masse permet de réduire significativement le débit calorifique maximal pHRR mesuré à l'essai au cône calorimètre et d'améliorer l'auto-extinguibilité du matériau. De même, l'association d'argiles organomodifiées et de systèmes intumescents composés d'APP et de polymères jouant un rôle de donneur de carbone a également été appliquée dans les polyoléfines.

D'autres argiles, pouvant être classées parmi les nanoparticules en raison de leur taille et de leur morphologie telle la sépiolite, ont aussi été associées avec succès à des RF phosphorés ou azotés tels l'APP, la mélamine ou le pyrophosphate de mélamine en vue de réaliser des synergies [234]–[236].

Parmi les autres types de nanoparticules pouvant conduire à des synergies, des oxydes de dimension nanométriques, tels que l'alumine, le dioxyde de titane, ou la silice, ont été associés de manière avantageuse à l'APP ou à des phosphinates d'aluminium. Enfin, il a été montré que des nanotubes de carbone pouvaient être combinés de manière avantageuse à l'ATH dans des formulations destinées à la câblerie.

Au vu de leurs importantes quantités produites à destination des polymères, les argiles organomodifiées demeurent les constituants les plus utilisés dans la composition des nouveaux types de systèmes retardateurs de flamme comportant des nanoparticules, en comparaison des autres sortes de nanoparticules.

La diminution du taux de systèmes RF introduits est un autre objectif sous-jacent, de sorte à conserver un niveau de performance équivalent du point de vue des propriétés liées au comportement du feu, tout en maximisant les niveaux d'autres propriétés fonctionnelles des composites, notamment les propriétés mécaniques. En effet, à taux de charges trop élevés, les propriétés mécaniques sont très souvent dégradées.

III.3. Localisation des charges dans le mélange

Les effets additionnels des charges ne sont pas systématiques et dépendent fortement de la localisation de ces particules dans le mélange. La localisation des charges est donc un paramètre très important et peut être divisée en trois principaux cas :

- Les charges sont distribuées de manière homogène dans tout le mélange, sans localisation préférentielle,
- Les charges sont localisées principalement dans l'un des deux polymères,
- Les charges sont concentrées à l'interface des phases du mélange.

Les paragraphes suivants traitent de la localisation des charges dans des mélanges de polymères immiscibles et des paramètres importants influençant cette localisation.

La localisation de nanoparticules dans un mélange de polymères à un instant t dépend de nombreux paramètres thermodynamiques et cinétiques qui ne sont pas toujours faciles à appréhender. Pour des temps de mélange suffisamment longs, on se rapproche de l'équilibre thermodynamique et ce sont alors les différentes tensions interfaciales mises en jeu dans le nanocomposite ternaire qui vont contrôler la localisation finale des nanoparticules.

Cependant, la durée de la mise en œuvre peut être plus courte que le temps théorique nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la localisation finale des nanoparticules dans ce type de système est souvent fortement conditionnée par d'autres facteurs tels que le ratio de viscosité entre les deux polymères immiscibles, la séquence de mélange ou bien encore le cisaillement mis en jeu. Cette sous-partie a pour objectif d'introduire ces différents aspects.

III.3.1. Prédiction thermodynamique : le paramètre de mouillabilité

D'un point de vue thermodynamique, la localisation des charges dans un mélange de polymères immiscibles est le résultat de l'équilibre des interactions (quantifiées par une tension de surface) entre chacun des trois constituants du système : les deux phases polymères A et B et la charge C (cf. Figure 37). Elle peut-être prédite par le calcul du paramètre de mouillabilité ω (équation (14)), où γ_{ij} correspondent aux tensions interfaciales entre deux constituants i et j et θ à l'angle de contact.

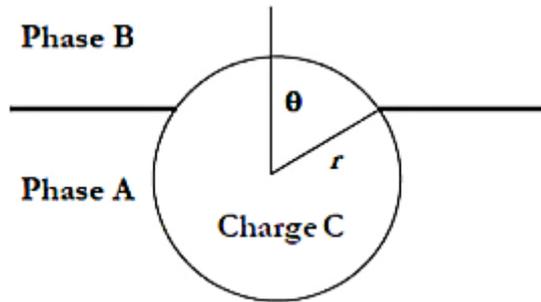


Figure 37 : Schéma présentant une charge C à l'interface d'un mélange de polymères immiscibles A/B

$$\omega_C = \frac{\gamma_{CB} - \gamma_{CA}}{\gamma_{AB}} = \cos \theta \quad (14)$$

Selon la valeur de ce coefficient, trois de cas de figures sont possibles (excepté celui où la charge serait dispersée de façon homogène entre les deux polymères, exclu par ce calcul) :

- Si $\omega < -1$: Les particules sont exclusivement situées dans le polymère B.
- Si $-1 < \omega < 1$: Les particules sont situées à l'interface entre les deux polymères A et B.
- Si $\omega > 1$: Les particules sont exclusivement situées dans le polymère A.

Il existe différentes techniques pour mesurer les tensions interfaciales entre polymères telles que la méthode du fil fondu ou bien celle de la rétraction d'une goutte déformée [237]. Une autre méthode consiste à utiliser l'équation de Wu [238], où les indices d et p correspondent aux contributions dispersive et polaire respectivement :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (15)$$

Les valeurs des énergies de surface des 2 polymères peuvent être obtenues par dépôt de gouttes de plusieurs liquides sur une plaque du polymère. Puis, grâce à l'équation d'Owens-Wendt [239], il est possible de remonter à l'énergie de surface de chaque polymère, connaissant les contributions dispersive et polaire des liquides employés :

$$\gamma_L = (1 - \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (16)$$

Pour les tensions interfaciales entre un polymère et une charge, on utilise préférentiellement cette autre équation d'Owens-Wendt [239] :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right) \quad (17)$$

Mais, comme le mentionne Fenouillot et al. [240], il est difficile d'obtenir des valeurs fiables pour ces tensions, du fait que la mesure est perturbée par l'état de surface irrégulier de la charge.

De plus, il est important de signaler que ces mesures se font le plus souvent à température ambiante, alors que la tension de surface des polymères à l'état fondu pourrait être bien différente. Or, c'est cette dernière donnée qui est pertinente, puisque les mélanges de polymères sont mis en œuvre à l'état fondu. C'est pourquoi Elias et al. [241] se sont proposés de calculer ces valeurs, en corrigeant les tensions de surface mesurées à température ambiante avec l'équation de Guggenheim [242], rendant compte de l'évolution de la tension de surface en fonction de la température. Ils ont ainsi pu prédire la localisation à 200°C de différentes nanosilices hydrophiles et hydrophobes (respectivement Aerosil® A200 et R805) dans des mélanges PP/PS 70/30. Les constituants sont introduits simultanément dans le microcompoundeur (200°C, 120 tours/min, 5 min). Leurs calculs pour un état d'équilibre thermodynamique idéal à 200°C aboutissent aux prédictions suivantes : les silices hydrophiles sont supposées être dispersées dans la phase PS ($\omega_{A200} = 4,87$) tandis que les silices hydrophobes sont attendues dans la phase PP et/ou à l'interface, la valeur calculée étant très proche de -1 ($\omega_{R805} = -1,13$). Ces prédictions correspondent bien aux localisations réelles obtenues (les flèches blanches de la Figure 38 indiquent l'emplacement des nanosilices dans le mélange).

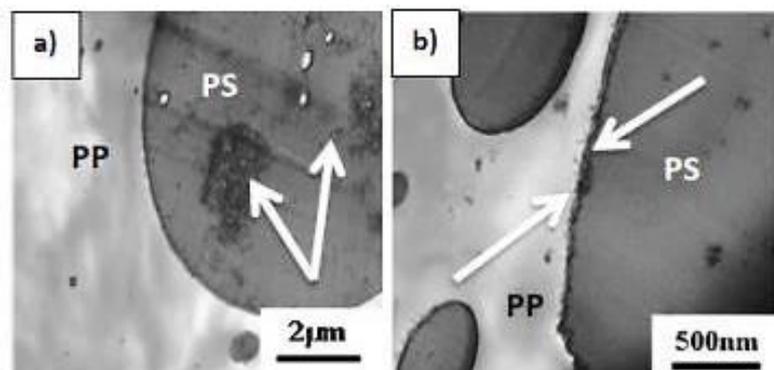


Figure 38 : Observations MEB de mélanges PP/PS + 3% de silice hydrophile (a) ou de silice hydrophobe (b)

III.3.2. Influence des paramètres cinétiques

Les prédictions de localisation obtenues par le paramètre de mouillabilité ne se vérifient que sous certaines conditions. En effet, certains paramètres d'ordre cinétique peuvent avoir une influence prépondérante sur la localisation des nanocharges, à commencer par le ratio de viscosités des polymères constitutifs du mélange.

III.3.2.1. Ratio de viscosité

Comme cela a été décrit au § 1.2.2.2., le ratio de viscosité d'un mélange binaire de polymères est un paramètre déterminant dans le développement de la morphologie du mélange, par le contrôle de la taille et de la forme des phases dispersées.

Il est facile de comprendre que les viscosités respectives de chaque polymère en présence vont influencer la dispersion des nanoparticules dans le mélange. Indépendamment des interactions physico-chimiques qu'une nanoparticule donnée peut avoir avec chacune des phases (cela fera l'objet d'une autre partie), il est d'autant plus difficile pour une nanoparticule solide de se déplacer dans un milieu liquide, que les contraintes qui s'exercent sur elle par les forces de frottement visqueuses sont fortes. De plus, le ratio de viscosité entre les 2 phases polymères peut bloquer la particule dans une des 2 phases (en générale celle de plus faible viscosité) et jouer ainsi sur sa localisation finale. Nous avons également vu précédemment que les nanoparticules augmentent la viscosité de la phase dans laquelle elles se trouvent, modifiant de ce fait le rapport de viscosité entre les deux phases et donc la morphologie.

La littérature fournit quelques exemples de travaux dédiés à l'étude de cet effet. Feng et al. [243] ont étudié l'effet du ratio de viscosité d'un mélange PP/PMMA (le ratio volumique PP/PMMA utilisé est de 2,75) chargé avec 10% en masse de noir de carbone (CB). Tous les constituants sont introduits simultanément dans un mélangeur interne (190°C, 30 tours/min, 15 min), afin d'éliminer l'effet pouvant être causé par leur ordre d'incorporation (discuté dans le paragraphe suivant). Les auteurs ont travaillé avec des mélanges PP/PMMA/CB (la thermodynamique prédit la localisation du CB dans le PMMA). Néanmoins, les auteurs ont réussi à bloquer les noirs de carbones à l'interface ou même dans le PP en augmentant la viscosité du PMMA.

Zhou et al. ont fait des observations similaires pour un mélange LLDPE/EMA également chargé avec des nanoparticules de CB, introduites simultanément avec les polymères [244]. Ainsi, malgré l'affinité supérieure du CB pour l'EMA (éthylène-co-méthylacrylate), les nanoparticules de CB se dispersent préférentiellement dans le LLDPE en raison de sa très faible viscosité relative par rapport à celle de l'EMA.

Les auteurs en ont conclu que l'affinité entre les CB et les polymères serait de première importance pourvu que les viscosités des deux polymères à la température de mise en œuvre soient comparables, autrement dit pour un ratio de viscosité de 1.

Il faut néanmoins préciser que l'effet du ratio de viscosité n'est pas systématique, et qu'il existe des systèmes pour lesquels la localisation des nanoparticules reste inchangée, quelle que soit la valeur du ratio de viscosité. Par exemple, Labaume et al. [245] ont préparé quatre mélanges PE/PA12 80/20 de ratio de viscosité différents, compris entre 0,19 et 5,09, en faisant varier aussi bien la viscosité de la phase dispersée PA12 que de la matrice PE. 0,5 à 2% (en masse relativement à celle du PA12) de cloisite 30B (C30B) ont été ajoutés simultanément aux 2 polymères lors de la mise en œuvre au mélangeur interne. Malgré les différents ratios de viscosité testés, tous les nanocomposites présentent une morphologie dispersée, dont l'interphase se compose de feuillets de C30B intercalés par des chaînes de PA12, polymère avec lequel la C30B a le plus d'affinité. Par ailleurs, des observations en microscopie montrent une influence du ratio de viscosité sur la réduction de la taille de la phase dispersée par effet émulsifiant de la charge. Toutefois, seul le système composé du PA12 le plus fluide et du PE le plus visqueux avec un ratio de viscosité de 0,19 présente cette caractéristique.

L'absence d'émulsification dans les autres mélanges peut s'expliquer par un recouvrement insuffisant de l'interface par les nanoparticules de C30B. Celui-ci est empêché par deux facteurs : le blocage de la migration des nanoparticules vers l'interface dans le PA12 le plus visqueux et les défauts structuraux de l'interphase.

III.3.2.2. Procédure d'incorporation

Le choix du protocole de mise en œuvre des nanocomposites ternaires peut être déterminant sur la localisation finale des nanoparticules. En effet, comme nous l'avons évoqué au paragraphe précédent, les fortes viscosités à l'état fondu des polymères impliqués dans le mélange ne permettent pas une diffusion aisée des nanoparticules solides. Comparée à un mélange de liquides, la migration des nanoparticules vers la phase avec laquelle elles ont le plus d'affinité s'en trouve donc ralentie et dépendante du temps. Par conséquent, le temps nécessaire à l'équilibre thermodynamique est relativement long. Le temps de mise en œuvre étant assez faible par extrusion bi-vis (de l'ordre de la minute), l'équilibre thermodynamique ne peut donc être atteint. C'est pourquoi le temps de séjour d'une nanoparticule lors de la mise en œuvre du mélange peut avoir une influence majeure sur la morphologie finale observée. De très nombreux travaux portent ainsi sur l'effet de l'ordre d'incorporation des constituants (on parlera aussi de séquence ou procédure d'incorporation), en comparaison d'un mélange simultané. La séquence testée consiste généralement à introduire la nanoparticule dans l'une des deux phases, créant ainsi un mélange-maître.

Ce dernier est ensuite mélangé avec l'autre phase, de sorte à constituer le nanocomposite ternaire final. Par cette méthode, la nanoparticule n'est pas en contact pendant la même durée avec chacun des polymères du mélange visé.

Nofar et al. ont étudié l'influence de la séquence d'incorporation de 5% de C30B dans un mélange de polyesters PLA/PBAT (polybutyrate adipate téréphtalate) 75/25 [246]. Les nanocomposites ont été préparés par mélangeur interne selon trois stratégies différentes : le mélange simultané des trois constituants durant 12 min (S1), le pré-mélange de la C30B avec le PLA pendant 6 min, suivi du mélange avec le PBAT durant 6 min supplémentaires (S2), et le pré-mélange de la C30B avec le PBAT pendant 6 min, suivi du mélange avec le PLA durant 6 min supplémentaires (S3). Seul le temps de contact de la C30B avec chacune des phases diffère, le temps global de mélange pour tous les matériaux préparés étant égal à 12 min.

Dans tous les cas de figure, la C30B a tendance à vouloir migrer vers l'interface PLA/PBAT, du fait qu'elle a une affinité plus favorable avec le PBAT d'après les tensions interfaciales déterminées ($\gamma_{C30B/PLA} = 2,0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{C30B/PBAT} = 1,5 \text{ mJ/m}^2$), et que le paramètre de mouillabilité calculé prévoit cette localisation. Mais, cette localisation préférentielle présente quelques nuances selon la stratégie d'incorporation employée (cf. Figure 39) :

(S1) La C30B se trouve dans la matrice PLA et à l'interface.

(S2) La C30B se place majoritairement dans la matrice PLA et peu à l'interface.

(S3) La C30B se localise exclusivement à l'interface PLA/PBAT.

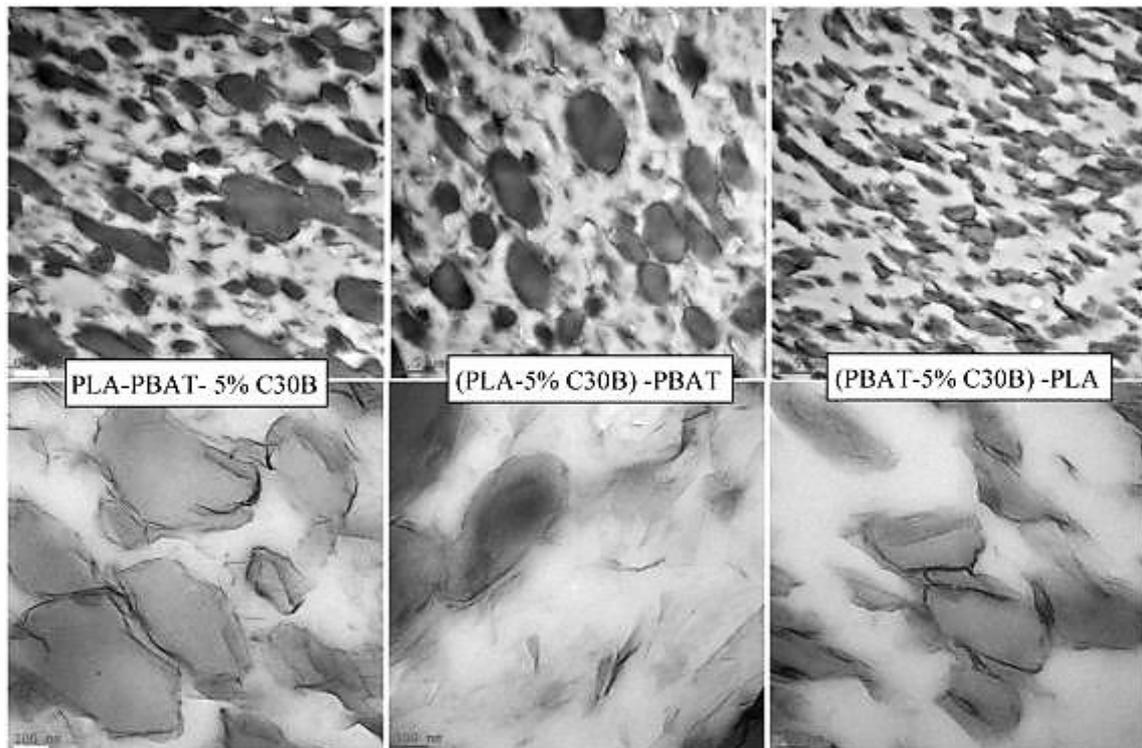


Figure 39 : Clichés MET de nanocomposites PLA/PBAT/C30B 75/25/5 obtenus selon la stratégie d'incorporation employée (de gauche à droite : S1, S2, S3) [246]

Les auteurs ont réalisé des tests de stabilité de la morphologie sous l'effet du cisaillement. Alors que la morphologie des nanocomposites préparés selon les voies S1 et S2 reste stable, la coalescence des phases dispersées de PBAT apparaît au bout de 20 minutes de test pour le nanocomposite mis en œuvre selon la séquence S3. Les auteurs rapportent qu'une partie de la C30B à l'interface, présente en excès, se met à migrer vers la matrice PLA, ce qui vient perturber le blocage de la coalescence. Ce phénomène s'accroît avec un cisaillement croissant.

III.3.3. Influence des caractéristiques des charges

Nous avons vu que le calcul du paramètre de mouillabilité permettait de déterminer la localisation théorique d'une nanoparticule dans un mélange. Ce calcul thermodynamique se fait sur la base de l'énergie de surface de la nanoparticule, découlant directement de sa chimie de surface par les interactions polaires et/ou dispersives qu'elle peut créer avec son milieu. Mais, d'autres caractéristiques d'ordre morphologique peuvent influencer sur la localisation d'une nanoparticule dans un mélange, à savoir sa taille et son facteur de forme.

En ce qui concerne la taille tout d'abord, les travaux de Lipatov, Nesterov et Ginzburg ont mis en évidence l'influence des nanoparticules sur la thermodynamique des mélanges de polymères, par leur capacité à favoriser ou non leur stabilité par leur potentiel compatibilisant (cf. § II.2.1.). La taille des nanoparticules (de rayon R_{np}) s'avère être un critère déterminant pour l'obtention d'un effet compatibilisant satisfaisant, avec une localisation des nanoparticules à l'interface. Elle doit être inférieure au rayon de giration R_g des polymères en présence ($R_{np} < R_g$), ce qui est assuré par une bonne dispersion de la nanoparticule [247]. Mais, les effets cinétiques décrits précédemment rendent plus complexes les relations entre taille, dispersion et effet compatibilisant. D'une manière générale, et toutes choses égales par ailleurs, les effets obtenus semblent d'autant plus prononcés que la taille des nanoparticules diminue [248].

Concernant l'influence du facteur de forme, elle a été rarement étudiée, car, à l'exception des charges à base de carbone, aucune nanoparticule d'une nature chimique donnée n'existe sous différentes géométries. Nous pouvons mentionner des travaux relatifs à la localisation de charges carbonées dans un mélange co-continu poly(styrène acrylonitrile) (SAN) / polycarbonate (PC) [249]–[251]. Les charges carbonées étudiées se présentent sous deux formes, indépendamment de leur structure : le noir de carbone, sphérique de faible facteur de forme, et les nanotubes de carbone, à haut facteur de forme du fait de leur forme cylindrique. Après les avoir préalablement dispersées dans le SAN, ces deux nanoparticules carbonées devraient migrer vers la phase PC, avec laquelle elles ont une affinité plus forte, dans le mélange final. Or, suite à l'ajout du PC, les auteurs observent une localisation différente du noir de carbone en comparaison de celle des nanotubes dans les nanocomposites obtenus.

Les nanotubes de carbone sont effectivement bien localisés dans la phase PC et peu présents à l'interface (cf. Figure 40 b), alors que les particules de noir de carbone sont localisées majoritairement à l'interface et peu présentes dans le PC (cf. Figure 40 a).

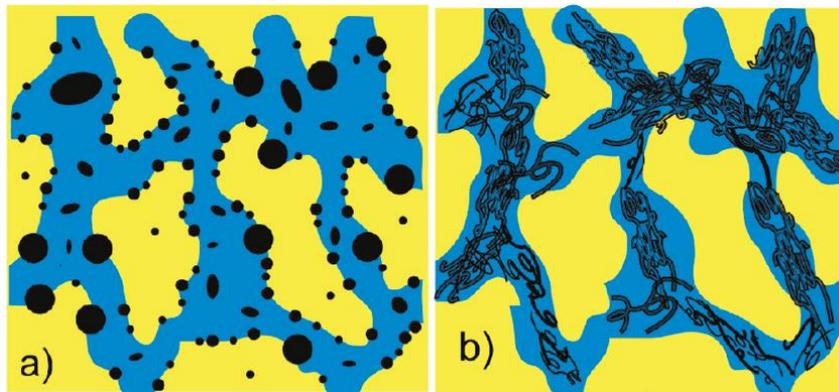


Figure 40 : Schéma présentant la localisation de particules de faible (a) et de haut facteur de forme (b) dans un mélange de polymères immiscibles [250]
(noir = nanoparticules carbonées, jaune = matrice SAN, bleu = phase dispersée PC)

Il apparaît ainsi qu'une stabilisation à l'interface des nanoparticules est favorisée pour des particules de faible facteur de forme, même si elles sont préférentiellement mouillées par l'une des deux phases. Les auteurs expliquent ce phénomène en considérant la courbure de l'interface pendant le transfert de la charge d'une phase vers l'autre. Lorsqu'elle approche de l'interface, une particule est mouillée préférentiellement par l'une des deux phases polymères en présence (la plus favorable thermodynamiquement). Ce mouillage préférentiel entraîne une courbure de l'interface instable qui génère une force de transfert. Dans le cas d'une particule de faible facteur de forme, comme une particule de noir de carbone, le transfert de la particule entraîne rapidement une diminution de la courbure de l'interface, diminuant fortement voire stoppant la force de transfert. Ceci explique que des particules sphériques puissent être stabilisées à l'interface d'un mélange (cf. Figure 41).

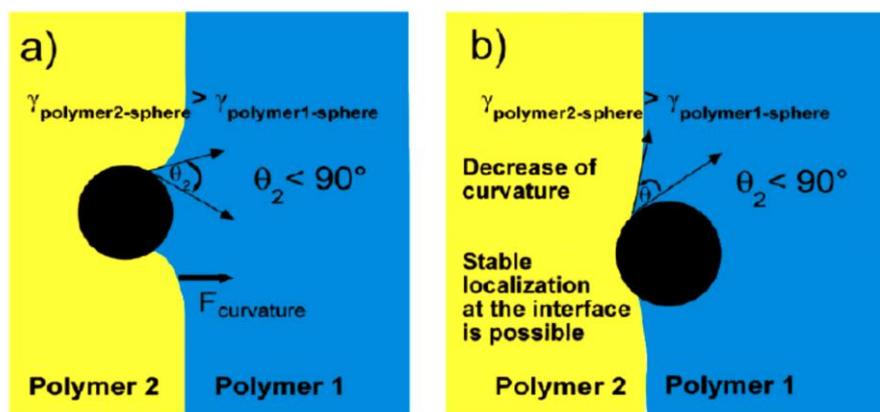


Figure 41 : Schéma présentant l'évolution de la courbure de l'interface lors du transfert d'une particule sphérique vers sa phase préférentielle (en bleu) [250]

Le cas d'une particule de facteur de forme important, comme un nanotube de carbone, est plus complexe. En effet, suivant l'orientation de la particule lors de son approche de l'interface, deux cas peuvent être considérés. Si la particule se présente perpendiculairement à l'interface, alors la courbure de l'interface reste constante durant tout le transfert d'une phase vers l'autre. Cela entraîne un franchissement total et rapide de l'interface par la particule (cf. Figure 42 a, b) [251]. Si la particule se présente parallèlement à l'interface, alors la courbure de l'interface est faible voire nulle et la charge peut être stabilisée à l'interface (cf. Figure 42 d).

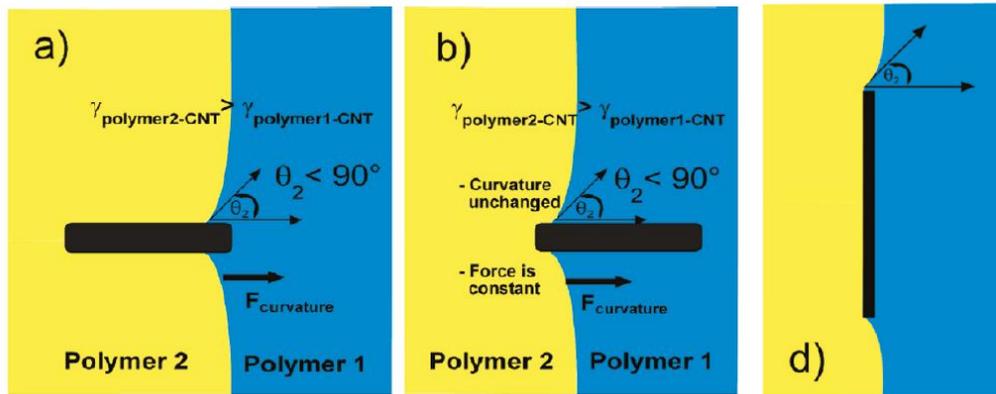


Figure 42 : Schéma présentant l'évolution de la courbure de l'interface lors du transfert d'une particule de facteur de forme important vers sa phase préférentielle (en bleu) [250]
 2 cas sont considérés : l'approche de la particule perpendiculairement (a et b) et parallèlement (d) à l'interface

Ces considérations justifient la capacité de stabilisation d'une nanoparticule par saturation de l'interface. Différentes études s'accordent en effet à montrer que les structures de types nanofeuillets (à haut facteur de forme) sont les géométries les plus favorables à la formation d'une couche de particules solides stabilisante (à condition que ces dernières soient correctement exfoliées) par rapport à des charges sphériques [250], [252], [253]. Pour une surface identique, la surface développée à l'interface par une charge à haut facteur de forme est plus élevée que pour son équivalent sphérique. C'est pourquoi les nanofeuillets seront plus efficaces pour saturer l'interface, en comparaison des nanoparticules sphériques, du fait d'une fraction massique plus faible pour y parvenir.

IV. Conclusion

Cette étude bibliographique a mis en lumière toute la complexité résidant dans la maîtrise de la morphologie et des propriétés des mélanges de polymères et des nanocomposites.

La morphologie d'un mélange de polymères non miscibles, résultant de la dispersion d'une première phase polymère dans une seconde jouant, le plus souvent, le rôle de matrice, est généralement le fruit de la rupture et de la coalescence de gouttes de la phase dispersée. Ces phénomènes sont gouvernés par un certain nombre de facteurs propres à la mise en œuvre et aux propriétés des polymères mélangés. Les techniques de compatibilisation, dont nous avons rappelé les grands principes, permettent d'améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques ces mélanges.

Après avoir présenté les caractéristiques et propriétés du PLA et du PA11, polymères mis en jeu dans notre mélange d'étude PLA80, une revue des travaux ayant trait au mélange PLA/PA11 a ensuite été entreprise. Un état de l'art préalable relatif aux mélanges de PLA avec des polyamides et du PA11 avec des polyesters nous a permis de constater que de nombreux travaux ont porté sur l'étude de mélanges de PA6 ou de PA6,6 avec des polyesters, y compris le PLA, et peuvent constituer une base de connaissances dans le choix des méthodes de compatibilisation à appliquer dans nos travaux. La compatibilisation de ces mélanges a été étudiée par différentes méthodes réactives, principalement par l'ajout d'une résine époxy multifonctionnelle. Cette méthode s'avère très intéressante et efficace, car elle permet la formation d'un copolymère polyester-polyamide à l'interface, améliorant notablement l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques du mélange. Nous avons pu relever cette même tendance dans le cas des mélanges PLA/PA11.

En effet, bien que les premières études relatives au mélange PLA/PA11 aient pu montrer qu'il semble présenter une miscibilité ou compatibilité partielle, la compatibilisation réactive par l'ajout de catalyseur (pour favoriser les réactions d'interchange ester-amide) ou d'un copolymère réactif a été privilégiée pour en améliorer les propriétés. Dans ce dernier cas, c'est l'ajout de copolymères contenant un motif glycidylméthacrylate (GMA) avec un cycle époxy qui a retenu l'attention des auteurs. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser dans une partie de nos travaux un copolymère de ce type, à savoir le Joncryl®.

Nous avons aussi pu relever l'intérêt de certaines études liées à l'élaboration et à la caractérisation de nanocomposites à matrice PLA/PA11. Celles-ci montrent que l'ajout de nanoparticules de la famille des phyllosilicates, telles que la montmorillonite organomodifiée, la sépiolite et l'halloysite, dans le mélange PLA/PA11 entraîne des modifications notables de sa microstructure. Ces dernières résultent de la localisation de ces nanoparticules dans la phase dispersée de PA11 ou à l'interface PLA/PA11, et de leur capacité à réduire la tension interfaciale PLA/PA11 et/ou à augmenter la viscosité de la phase PA11.

Les morphologies développées sous l'effet de l'introduction de ces nanoparticules, tendant parfois vers la co-continuité, ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

Au vu de ces observations, il nous a paru nécessaire de passer en revue les effets des charges nanométriques non seulement sur la morphologie des mélanges de polymères, mais également sur leurs propriétés rhéologiques, mécaniques et de comportement au feu, et d'en connaître les paramètres d'influence. Toutes ces propriétés sont conditionnées par la distribution et la dispersion des nanoparticules au sein du mélange de polymères nanocomposite mis en œuvre, selon les interactions polymères/nanoparticules. La qualité de ces dernières varie selon les caractéristiques physico-chimiques de la nanoparticule : taille, facteur de forme, chimie de surface. Enfin, nous avons pu identifier que la localisation des nanoparticules est un point clé dans la compréhension des effets qu'elles apportent dans le mélange. C'est pourquoi nous avons exposé et analysé les facteurs qui peuvent l'influencer, à savoir ceux d'ordre cinétique que sont le ratio de viscosités des polymères constitutifs du mélange et la procédure de mélange, et ceux propres à la nanoparticule.

À la lumière de cette étude bibliographique, nos travaux se sont structurés de la façon suivante.

Nous avons tout d'abord recherché à améliorer la compatibilité, indispensable à l'obtention de propriétés optimales, d'un mélange PLA/PA11 80/20 m/m (PLA80) par le biais de deux méthodes de compatibilisation :

- L'ajout de nanoparticules de silice : Deux types de nanoparticules de silice de surface chimique différente seront étudiées : l'une est de nature hydrophile, et l'autre de nature hydrophobe. Nous étudierons l'influence de ce facteur sur leur localisation dans le mélange PLA80 et la morphologie du mélange qu'elles induisent, résultant potentiellement d'un effet compatibilisant, avant de s'intéresser à ses conséquences sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du mélange PLA80.
- L'ajout d'un copolymère réactif : Le Joncryl[®], un copolymère constitué par une fonction époxyde, sera ajouté dans le mélange PLA80 en tant qu'allongeur de chaînes et potentiel agent de couplage interfacial, sa réactivité pouvant se manifester aussi bien avec le PLA et qu'avec le PA11. Dans ce but, il sera tout d'abord nécessaire d'évaluer l'occurrence et l'intensité de cette réactivité avec chacun des polymères. Cette étude préalable permettra ensuite de mettre au point la meilleure méthode pour obtenir la morphologie la plus fine pour le mélange PLA80, signe d'une compatibilisation réussie. Enfin, les propriétés des mélanges compatibilisés préparés seront caractérisées, dans l'optique de comprendre les effets du Joncryl sur les caractéristiques du mélange PLA80.

Une fois la compatibilisation acquise par la méthode la plus adaptée et le matériau présentant les meilleures propriétés mécaniques sélectionné, des nanoparticules de phyllosilicates et des agents retardateurs de flamme seront incorporées dans ce matériau afin de lui conférer un comportement au feu amélioré.

Nous avons également décidé d'évaluer les performances des matériaux compatibilisés pour des applications nécessitant la mise en œuvre de techniques de fabrication additive. Comme nous le décrirons dans le Chapitre 2, la fabrication additive regroupe un ensemble de techniques permettant de fabriquer couche par couche une pièce. Elle est de plus en plus utilisée dans l'industrie pour le prototypage rapide de pièces, mais aussi pour la fabrication rapide d'outillage ou la fabrication directe de pièces, et offre en particulier la possibilité de fabriquer des pièces possédant des formes complexes irréalisables traditionnellement (structures poreuses, inclusions...).

Il s'agira en particulier d'évaluer leur compatibilité avec la méthode de dépôt de fil fondu (FDM), l'un des procédés de fabrication additive le plus couramment employé aussi bien en industrie et en recherche académique, que chez les particuliers. Cette technologie est en effet simple d'utilisation, relativement polyvalente pour les thermoplastiques, peu onéreuse et convient à une grande variété de matériaux.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

I. Matériaux

I.1. Polymères

L'acide polylactique (PLA) utilisé dans cette étude est le PLA Ingeo™ 3251D, fourni par la société NatureWorks. C'est un grade qui possède un indice de fluidité élevé ("Melt Flow Index"), permettant un moulage facile par injection de parties fines.

Le polyamide 11 (PA11) utilisé dans cette étude est le Rilsan® LMFO, fourni par la société Arkema. Ce grade biosourcé est également conçu pour des applications nécessitant une haute fluidité, telles que l'injection moulage, l'extrusion de fibres, la mise en œuvre de composites biosourcés.

Les propriétés caractéristiques de ces deux polymères, issues des fiches techniques fournisseurs ou d'essais (*), sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Propriétés des polymères étudiés

Polymère	Densité	T _g (°C)	T _{cf} (°C)	T _f (°C)	Module d'Young (GPa)	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Acide polylactique	1,24	59*	101*	170*	3,8*	62	-	3,5
Polyamide 11	1,02	-	-	190*	1,5*	40	61	> 200

I.2. Charges

I.2.1. Nanoparticules

Différentes nanoparticules minérales ont été employées dans cette étude, afin d'améliorer les propriétés thermiques, de réaction au feu et mécanique du mélange à base de 80% de PLA et de 20% de PA11 étudié.

Deux sortes de silices pyrogénées, amorphes de forme sphérique ont ainsi été utilisées : la première est hydrophile (Aerosil® 200) et la seconde est hydrophobe (Aerosil® R805). Elles nous ont été fournies par Evonik et leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 8. La silice hydrophile est recouverte de groupements hydroxyles tandis que la surface de la silice hydrophobe est recouverte de chaînes octyles à 48% de sa surface.

Tableau 8 : Caractéristiques des silices amorphes utilisées

	Aerosil 200	Aerosil R805
SiO ₂ (%m, produit calciné)	> 99,8	> 99,8
Taux de carbone (%m)	-	4,5-6,5
Taille des particules primaires (nm)	12	12
Surface spécifique BET (m ² /g)	200 ± 25	150 ± 25
Densité après tassement (g/l)	50	60
pH (suspension aqueuse 4%m)	3,7-4,5	3,5-5,5
Teneur en humidité (%m)	< 1	< 0,5

Deux phyllosilicates ont également été utilisées pour cette étude : la Cloisite 30B® (C30B) et la sépiolite Pangel S9, de géométrie lamellaire et aciculaire respectivement. Ces nanoparticules ont été sélectionnées en raison de leur bonne affinité avec le PLA et le PA11, ainsi que pour leur important facteur de forme. Le facteur de forme représente la surface de contact potentielle entre les nanoparticules et la matrice polymère, dans le cas où les nanoparticules sont bien dispersées.

La C30B, fournie par la société Southern Clay Products puis Rockwood, est une argile de type montmorillonite naturelle organomodifiée par l'ammonium de méthyltallow-bis-2-hydroxyéthyl (cf. formule Tableau 6 p.58). Ce dernier représente 20% de la masse totale de la C30B (cf. Tableau 9). La sépiolite Pangel S9 est un silicate de magnésium hydraté, fournie par la société Tolsa, avec une masse volumique de 2,1 g/cm³ et insoluble dans l'eau.

Tableau 9 : Caractéristiques de la Cloisite 30B

	Cloisite 30B
Échange cationique	Ammonium quaternaire, méthyl tallow bis-2- hydroxyéthyl
CEC (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (nm)	1,81
Granulométrie (µm pour % de volume)	10% < 2 µm, 50% < 6 µm, 90% < 13 µm
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66-1,98
Taux d'humidité (%m)	< 2
Surface spécifique BET (m ² /g)	750
Fraction organique (%m)	20,1

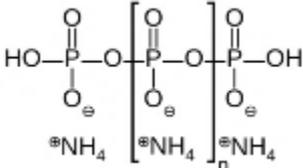
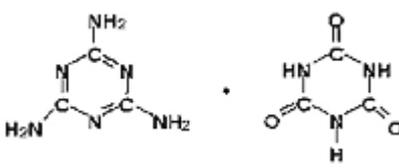
I.2.2. Retardateurs de flamme

Le polyphosphate d'ammonium et le cyanurate de mélamine, composés chimiques retardateurs de flamme phosphoré et azoté, ont été employés dans cette étude afin d'améliorer les propriétés au feu du mélange étudié. Le Tableau 10 détaille la formule chimique et les propriétés physico-chimiques de ces deux composés.

Le polyphosphate d'ammonium (APP) est un sel inorganique de l'acide polyphosphorique et de l'ammoniac. L'APP retenu ici est commercialisé par Clariant sous le nom d'Exolit® AP 423 (appelé APP dans la suite du manuscrit). Il est insoluble dans les solvants organiques et très peu soluble dans l'eau. La taille des particules est inférieure à 24 µm et le d_{50} est de 8 µm environ.

Le cyanurate de mélamine est un sel organique de mélamine et d'acide cyanurique. Nous avons utilisé la référence Melapur® MC50 fournie par BASF.

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des retardateurs de flamme utilisés

Propriétés	AP 423	Melapur® MC50
Formule chimique		
Taux de phosphore (%)	31,0 - 32,0	-
Eau résiduelle (%)	Max. 0,5	-
Taux d'azote (%)	14,0 – 15,0	-
Masse volumique (g/cm ³)	1,9	1,7
Solubilité dans l'eau (g/L)	Max. 1,0	< 0,01
d_{50}	Environ 8 µm	-

I.3. Compatibilisant

Dans le but de compatibiliser le mélange PLA/PA11 étudié, le Joncryl[®], un compatibilisant réactif commercialisé par la société BASF, a été employé. Il s'agit d'un copolymère constitué d'un motif styrénique, d'un motif acide acrylique et d'un motif glycidylméthacrylate, dont la formule chimique générale est représentée à la Figure 43.

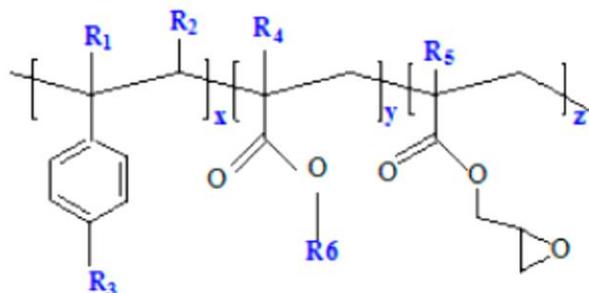


Figure 43 : Formule chimique du Joncryl[®]

Le terme Joncryl[®] désigne en effet une gamme de produits développée par BASF. Les différentes références de cette gamme se distinguent par leur forme (granulé solide ou liquide) et leur structure chimique précise (structure des chaînes branchées R_1 à R_6 et du nombre x , y et z des monomères constitutifs), qui leur confèrent des caractéristiques physico-chimiques spécifiques : masse moléculaire, T_g , viscosité à l'état fondu, masse d'équivalent époxy.

Le Joncryl[®] est un copolymère possédant des fonctions époxydes, dont la réactivité avec des polycondensats (polyesters, polycarbonates, polyamides) lui permet d'assurer le rôle d'allongeur de chaîne. Du fait de l'accroissement de leur masse molaire, cela apporte aux polymères visés une viscosité plus élevée et une meilleure stabilité thermique et hydrolytique. Le Joncryl[®] apporte également une amélioration des propriétés mécaniques finales des polymères modifiés, et augmente leur taux de recyclage dans des procédés de recyclage mécanique.

Dans cette étude, nous avons sélectionné la référence ADR 4368 (désignée par le terme « Joncryl » dans la suite du manuscrit), qui possède une fonctionnalité moyenne en époxy de 9 avec une masse d'équivalent époxy de 285 g/mol. Sa masse volumique est de 1,08 g/cm³, sa masse molaire de 6800 g/mol et sa température de transition vitreuse de 54°C.

II. Élaboration des formulations

II.1. Extrusion

La mise en œuvre de l'ensemble des matériaux étudiés, mélanges et nanocomposites, a été réalisée par extrusion bi-vis. Les différentes charges nanoparticulaires et les granulés de polymères ont été préalablement étuvés, dans le but d'éliminer l'humidité qu'ils contiennent. Ainsi, les nanoparticules ont été mises dans une étuve ventilée à 110°C pendant 24h et les granulés de PLA et de PA11 dans une étuve sous vide à 80°C durant la nuit précédant l'extrusion, soit 16h environ.

L'extrusion a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis Clextral BC21 avec une longueur de vis de 1200 mm et un rapport longueur de vis sur diamètre L/D de 48, le tout sous vide par l'usage d'une pompe afin de limiter la dégradation des polymères durant l'extrusion. Les paramètres de mise en œuvre (vitesse de rotation des vis, température et débit de matière) ainsi que le protocole d'introduction des additifs ont été fixés différemment selon les matériaux élaborés, à savoir les mélanges et nanocomposites compatibilisés ou non.

II.1.1. Mélanges et nanocomposites à base de silice

Les polymères ont été introduits dans la trémie d'entrée, alors que les nanoparticules de silice ont été incorporées dans une trémie intermédiaire au centre de l'extrudeuse (zone 5/13). Après refroidissement dans un bain d'eau, les joncs obtenus ont été découpés sous forme de granulés à l'aide d'un granulateur.

Des mélanges PLA/PA11 pur et avec silice mais également des nanocomposites PLA/silice et PA11/silice ainsi que les polymères purs ont été préparés, dans les conditions indiquées dans le Tableau 11. Les compositions de ces formulations comprenant 5%_m de silice sont répertoriées dans le Tableau 12. Chaque formulation est désignée selon ses constituants et le pourcentage massique correspondant de la manière suivante : [nom de la matrice polymère]-[nom de la silice]₅.

↓	↓
Pour les nanocomposites polymère/silice : PLA ou PA11	Si = silice A200 SiR = silice R805

Pour les mélanges PLA/PA11/silice :
PLA80 = PLA/PA11 80/20 m/m

Par exemple, un nanocomposite à matrice PLA avec 5%_m de silice A200 sera nommé « PLA-Si5 », et un mélange constitué de 80%_m de PLA, 20%_m de PA11 et de 5%_m de silice R805 sera nommé « PLA80-SiR5 ».

Tableau 11 : Conditions de mise en œuvre des mélanges et nanocomposites à base de silice préparés

	Vitesse de vis (tours/min)	Débit (kg/h)	Température zone d'entrée (°C)	Température des autres zones (°C)
Nanocomposites PLA/silice ou PA11/silice	250	6	60	180 (PLA), 210 (PA11)
Mélanges PLA/PA11/silice et polymères purs PLA ou PA11	200	4	80	210

Tableau 12 : Composition massique des mélanges et nanocomposites à base de silice préparés

Nom	PLA	PA11	Silice A200	Silice R805
<i>PLA-Si5</i>	95	-	5	-
<i>PLA-SiR5</i>	-	-	-	5
<i>PA11-Si5</i>	-	95	5	-
<i>PA11-SiR5</i>	-	-	-	5
<i>PLA80</i>	80	20	-	-
<i>PLA80-Si5</i>	76	19	5	-
<i>PLA80-SiR5</i>	-	-	-	5

L'étude de ces formulations ne comportant pas de Joncryl fera l'objet du Chapitre 3.

II.1.2. Mélanges compatibilisés avec le Joncryl

Pour mettre en œuvre les mélanges compatibilisés avec le Joncryl, un procédé d'extrusion bi-vis en deux étapes a été utilisé. En s'inspirant des travaux de Walha et al. [159], deux voies (méthodes) de mélange ont été testées :

- La première voie (V1) consiste à introduire simultanément le PLA, le PA11 et le Joncryl (entre 0,5 et 1,5%/masse totale) dans la trémie d'entrée, refroidir ce mélange et le granuler, puis l'extruder une seconde fois.
- La seconde voie (V2) consiste à n'introduire dans un premier temps que le PLA avec le Joncryl à hauteur de 4% lors de la première extrusion, refroidir ce PLA modifié Joncryl (PLA-J4) et le granuler, puis l'ajouter en tant que mélange-maître à différents taux avec le PA11 et du PLA, de sorte à constituer des mélanges contenant 0,5 à 3% de Joncryl dans le matériau final.

Les conditions de mise en œuvre pour chaque étape d'extrusion sont identiques à celles utilisées pour préparer les mélanges PLA/PA11/silice (cf. Tableau 11). 16h environ avant la 2^{ème} étape d'extrusion utilisée pour chaque voie, le matériau produit par la 1^{ère} étape a été granulé et séché à 80°C dans une étuve sous vide.

Les compositions de ces formulations nommées PLA80-Jx-Vi sont répertoriées dans le Tableau 13. J désigne le Joncryl, x le pourcentage massique de Joncryl dans le mélange final ($0,5 < x < 3$) et Vi la voie de mélange utilisé (i =1 ou 2). Par exemple, un mélange constitué de 80%*m* de PLA, 20%*m* de PA11 et de 1%*m* de Joncryl préparé selon la voie V2 sera nommé « PLA80-J1-V2 ». Seules les mélanges purs de référence non dotés de Joncryl ne contiennent pas la lettre J, et sont simplement nommés PLA80-Vi. De plus, du PLA et du PA11 modifiés avec 0,5 à 4% de Joncryl (désignés PLA-Jx et PA11-Jx) ont été préparés dans les mêmes conditions.

Tableau 13 : Composition massique des mélanges compatibilisés préparés

Nom formulation	PLA-J4	PLA	PA11
PLA80-V1	-	80	20
PLA80-J0,5-V1	-	79,6	19,9
PLA80-J1-V1	-	79,2	19,8
PLA80-J1,5-V1	-	78,8	19,7
PLA80-V2	-	80,0	20
PLA80-J0,5-V2	12,5	67,6	19,9
PLA80-J1-V2	25,0	55,2	19,8
PLA80-J1,5-V2	37,5	42,8	19,7
PLA80-J2-V2	50,0	30,4	19,6
PLA80-J3-V2	75,0	5,6	19,4

L'étude de ces formulations contenant du Joncryl en tant qu'allongeur de chaîne des polymères étudiés ou compatibilisant du mélange PLA80 fera l'objet du Chapitre 4.

II.1.3. Mélanges nanocomposites compatibilisés avec le Joncryl

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et le comportement au feu des mélanges compatibilisés avec le Joncryl, des mélanges chargés avec des nanoparticules et/ou des retardateurs de flamme (RF) ont été préparés dans les conditions décrites pour la voie V2, en incorporant ces additifs dans une trémie intermédiaire au centre de l'extrudeuse lors de la 2^{ème} étape d'extrusion.

Les codes suivants ont été utilisés pour désigner les additifs entrant dans la composition de ces formulations : C pour la Cloisite 30B, S pour la sépiolite Pangel S9, A pour l'AP 423 et M pour le Melapur[®] MC50. Les compositions de ces formulations nommées PLA80-Jx-[code additif][%*m* additif] sont répertoriées dans le Tableau 14. Les formulations ne contenant que des nanoparticules ont été mises en forme par injection (Tableau 14 a), alors que celles contenant des nanoparticules et des RF ont été mises en forme par impression 3D (Tableau 14 b).

Tableau 14 : Composition massique des mélanges nanocomposites compatibles préparés

(a) <i>Nom formulation</i>	PLA-J4	PLA	PA11	Sépiolite S9	Cloisite 30B	Silice A200	Silice R805
<i>PLA80-J3</i>	75	5,6	19,4	-	-	-	-
<i>PLA80-J3-C5</i>				-	5	-	-
<i>PLA80-J3-Si5</i>	75	1,6	18,4	-	-	5	-
<i>PLA80-J3-SiR5</i>				-	-	-	5
<i>PLA80-J3-S1</i>		4,8	19,2	1	-	-	-
<i>PLA80-J3-S2,5</i>	75	3,6	18,9	2,5	-	-	-
<i>PLA80-J3-S3,3</i>		2,96	18,74	3	-	-	-
<i>PLA80-J3-S5</i>		1,6	18,4	5	-	-	-
<i>PLA80-S5</i>	-	76	19	5	-	-	-

(b) <i>Nom formulation</i>	PLA-J5	PLA	PA11	AP 423	Melapur MC 50	Cloisite 30B	Sépiolite S9
<i>PLA80-J3b*</i>	60	20,6	19,4	-	-	-	-
<i>PLA80-J3-A20</i>				20	-	-	-
<i>PLA80-J3-A15-C5</i>	60	15,4	4,6	15	-	5	-
<i>PLA80-J3-A15-S5</i>				15	-	-	5
<i>PLA80-J3-A16-M4</i>				16	4	-	-
<i>PLA80-J3-A12-M3-C5</i>	60	15,4	4,6	12	3	5	-
<i>PLA80-J3-A12-M3-S5</i>				12	3	-	5

* Cette formulation a été dénommée ainsi pour ne pas être confondue avec le matériau PLA80-J3 du tableau (a).

L'étude de ces formulations compatibles par le Joncryl et chargées de nanoparticules et/ou de RF fera l'objet du Chapitre 5.

NB : Par rupture de stock au laboratoire et pour une question d'arrêt de la production du Joncryl ADR 4368 au moment de la préparation des formulations décrites dans cette partie, nous avons utilisé la référence ADR 4468. Ce composé possède toujours la même masse volumique et la même fonctionnalité moyenne en époxy que le Joncryl 4368. Comparé à ce dernier, ses autres caractéristiques diffèrent légèrement, puisque sa masse d'équivalent époxy est de 310 g/mol, sa masse molaire de 7250 g/mol et sa température de transition vitreuse de 60°C.

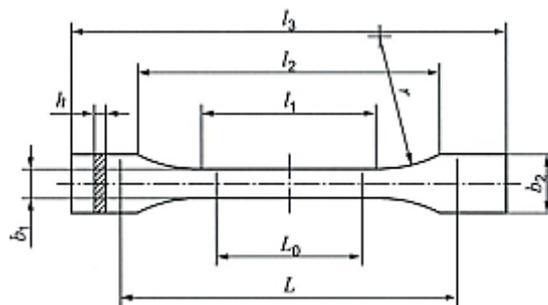
II.2. Injection

Après être sortis du granulateur, les extrudats ont été placés dans une étuve sous vide à 80°C toute la nuit en vue de leur injection. Selon le type d'échantillon désiré, deux appareils d'injection ont été employés.

Pour obtenir des éprouvettes haltères de taille standard ISO 527-2 1BA (cf. Figure 44) et des pastilles de 25 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur, respectivement destinées aux essais mécaniques et rhéologiques, une mini-presse à injecter ZAMAK Mercator fut utilisée.

Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Température du fourreau réglée à 210°C
- Température du moule réglée à 80°C
- Temps de fonte des granulés dans le fourreau fixé à 180 s
- Pression d'injection réglée à 5,2 bars
- Pression de maintien réglée à 5,2 bars
- Temps de maintien fixé à 10 s
- Démoulage manuel par simple ouverture du moule à la fin du temps de maintien



	Type d'éprouvette	1BA
l_3	Longueur totale	≥ 75
l_1	Longueur de la partie étroite à faces parallèles	$30,0 \pm 0,5$
r	Rayon	≥ 30
l_2	Distance entre les parties larges à faces parallèles	58 ± 2
b_2	Largeur aux extrémités	$10,0 \pm 0,5$
b_1	Largeur de la partie étroite	$5,0 \pm 0,5$
h	Épaisseur	≥ 2
L_0	Longueur de référence	$25,0 \pm 0,5$
L	Distance initiale entre les mâchoires	$l_2^{+2}_0$

Figure 44 : Dimensions caractéristiques d'une éprouvette haltère ISO 527-2 : 2012 type 1BA [254]

Pour préparer des plaques de $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ qui serviront aux tests de comportement au feu par cône calorimètre, nous avons utilisé une presse à injecter Krauss Maffei KM50-180X, avec un moule à 30°C et des températures de cylindre de 215°C (buse) et 220°C (alimentation).

En attendant d'être caractérisés, les échantillons préparés ont été conditionnés dans une enceinte réglée à 23°C et une humidité relative de 2%.

II.3. Fabrication additive

Une partie de cette étude a été dédiée à la caractérisation de matériaux élaborés par la voie de la fabrication additive, c'est-à-dire de la fabrication d'un objet par dépôts successifs d'éléments de base, et plus particulièrement du procédé de dépôt de fil fondu (*'Fused Deposition Modeling', FDM*). Avant de préciser les conditions de préparation des échantillons par ce procédé, nous en présenterons les caractéristiques, après avoir préalablement dressé un aperçu des procédés de fabrication additive et de l'usage de nanocomposites et d'alliages de polymères comme matériaux en impression 3D.

II.3.1. Généralités

La fabrication additive est « l'ensemble des procédés permettant de fabriquer, couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d'un objet numérique » (définition tirée de la norme NF EN ISO/ASTM 52900 [255]). Ces procédés s'opposent ainsi aux techniques de fabrication dites traditionnelles que sont :

- les procédés par enlèvement de matière (tels que l'usinage) où le produit est réalisé à partir d'une ébauche brute sur laquelle la matière va être progressivement enlevée afin de lui conférer une forme finale ;
- les procédés de formage (tels que la fonderie ou la forge à chaud pour les métaux et l'injection ou la thermo-compression pour les matières plastiques) dans lesquels la matière est amenée dans un état liquide ou visqueux, puis est mise en forme par écoulement dans un moule ou par rapprochement de deux matrices.

La fabrication additive est souvent désignée par les termes « impression 3D » et « prototypage rapide ». Elle est en effet utilisée dans l'industrie pour le prototypage rapide de pièces, mais aussi pour la fabrication rapide d'outillage ou la fabrication directe de pièces. Cette technologie offre de nombreux avantages par rapport aux techniques traditionnelles : la fabrication de pièces possédant des formes complexes irréalisables traditionnellement (structures poreuses, inclusions...), l'absence d'assemblage entre différents composants d'une pièce, un gain de temps et d'argent par l'absence d'étapes de conception et de fabrication des outillages dédiés à la production de la pièce désirée, une optimisation de la quantité de matière utilisée permettant d'alléger la pièce produite et de limiter les déchets de matière non utilisée.

II.3.1.1. Types de procédés de fabrication additive

C'est au milieu des années 1980 qu'apparaissent les premiers procédés de fabrication additive, avec la mise au point de la stéréolithographie ou photopolymérisation en cuve à base de résines, brevetés par C.W. Hull en 1986 [256]. Depuis, de nombreux procédés ont été développés, tels que l'extrusion de matière en 1989 et la technique de frittage laser (fusion sur lit de poudre) en 1997 [257].

Ces procédés offrent au fur et à mesure la possibilité d'utiliser de nouveaux matériaux : polymères, métalliques et céramiques et de diversifier leurs secteurs d'applications : aérospatial, automobile, biomédical, architecture, etc.

On peut classer les procédés de fabrication additive selon la forme sous laquelle se trouve la matière première : solide, liquide et plus rarement gazeuse (cf. Figure 45). En conservant toujours le même principe de dépôt couche par couche du matériau, de multiples technologies ont ainsi été développées, chacune d'entre elles possédant ses propres capacités, avantages et limites (cf. Tableau 15).

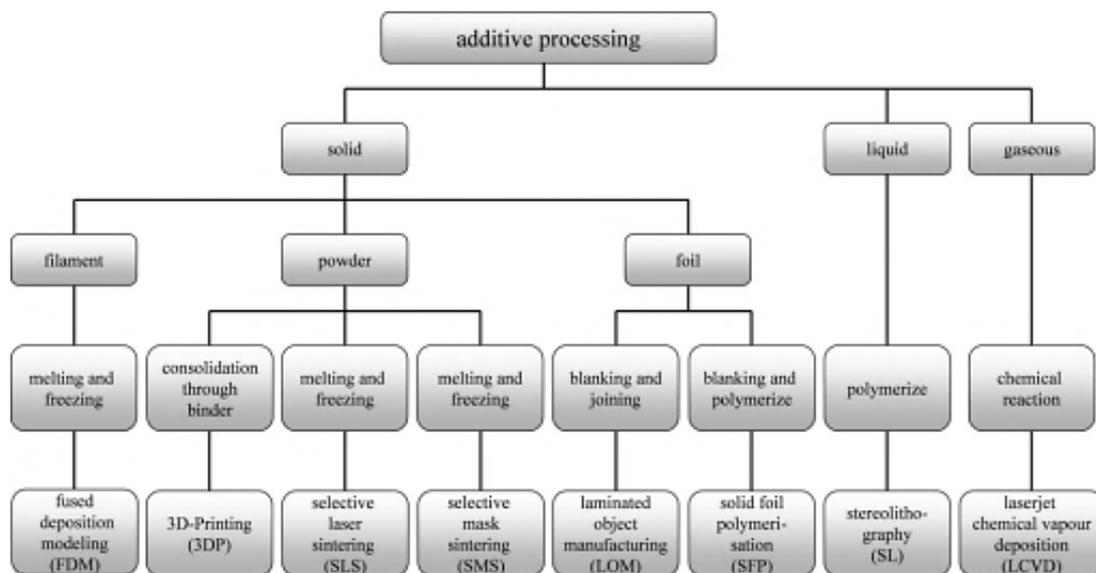


Figure 45 : Aperçu des procédés de fabrication additive [258]

Tableau 15 : Caractéristiques de différentes techniques de fabrication additive (adapté de [259])

Technique	Matériaux polymères typiques	Avantages	Inconvénients
Dépôt de fil fondu (FDM)	Thermoplastiques : PC, ABS, PLA, nylon	Faible coût Pièce avec une bonne contrainte Possibilité d'avoir une pièce multi-matériau	Anisotropie Bouchage de la buse
Frittage laser (SLS)	Poudre : PCL, polyamide	Pièce avec une bonne contrainte Élimination facile de la poudre support	Coût élevé, Traitement de surface pièce imprimée
Stéréolithographie (SL)	Résine photoréticulable, base époxy ou acrylate	Haute résolution d'impression	Nombre de matériaux disponibles limité Cytotoxicité Coût élevé
Impression 3D poudre avec liant (3DP)	Tout matériau sous forme de poudre, avec un liant adapté	Faible coût Possibilité d'avoir une pièce multi-matériau Élimination facile de la poudre support	Bouchage de la buse Contamination du liant

L'usage de nanocomposites et d'alliages de polymères comme matériaux en impression 3D se heurte à un certain nombre de verrous, vis-à-vis des exigences relatives à la technique utilisée et de l'obtention de pièces aux performances optimales.

C'est pourquoi il est nécessaire de maîtriser en amont les caractéristiques de ces matériaux telles que :

- L'adhésion entre les différents composants (matrice-phase dispersée et polymère-nanoparticules) : Plus celle-ci sera bonne, moins il y aura de porosité à l'intérieur du matériau. L'existence de porosités, autrement dit de vides, dans le matériau est un paramètre essentiel à maîtriser, car elles constituent des zones d'amorce potentielles de fissuration de la pièce produite lorsqu'elle sera soumise à une contrainte mécanique.
- La dispersion des nanoparticules dans le polymère : Elle revêt un caractère d'autant plus important en impression 3D, car l'agglomération des nanoparticules suite à une mauvaise dispersion engendra une anisotropie, autrement dit une hétérogénéité, des propriétés de la pièce imprimée finale. De plus, dans le cas de la FDM, la présence d'agglomérats de nanoparticules dans le filament pourra conduire à un bouchage de la buse d'extrusion.
- La viscosité : La maîtrise de ce paramètre est essentielle pour les techniques basées sur le principe de l'extrusion comme la FDM, car elle conditionne la résolution du fil déposé. Des matériaux de viscosité modérée à haute (50 à 300 Pa.s) sont nécessaires à l'extrusion de filaments stables. Une viscosité trop basse conduit à un affaissement excessif du matériau extrudé, alors qu'une forte viscosité (> 500 Pa.s) empêche l'extrusion au travers de buse de faible diamètre (< 100mm).
- La cristallisation : Il est bien connu que la cristallisation d'un polymère et son degré de cristallinité après refroidissement sont des paramètres d'influence de ses propriétés, en particulier mécaniques. Cela est d'autant plus complexe dans le cas d'un mélange, puisque la manière dont va cristalliser un mélange de polymères n'est pas la même que celle des polymères purs le constituant.

En comparaison des nanocomposites, très peu d'études sont consacrées à l'évaluation des alliages de polymères comme matériaux de fabrication additive. Celles-ci se sont intéressées à des mélanges à base d'ABS [260]–[262], de PLA [263]–[268] ou de polyéther imide [269] pour la FDM ou à base de PA12 pour la SLS. Le but de tous ces travaux est de pouvoir élargir la gamme de matériaux compatibles avec les procédés de fabrication additive. Aussi, nos travaux s'inscrivent dans cette tendance.

Dans le cadre de nos travaux, notre choix s'est porté sur la technologie de dépôt de fil fondu (FDM), dont nous allons maintenant présenter les caractéristiques.

II.3.1.2. Procédé de dépôt de fil fondu

Parmi les procédés de fabrication additive, le dépôt de fil fondu est l'une des techniques les plus utilisées. En effet, cette technologie a comme avantage d'être simple d'utilisation, relativement polyvalente pour les thermoplastiques, peu onéreuse et convient à une grande variété de matériaux. C'est pourquoi elle est couramment employée aussi bien en industrie et en recherche académique, que chez les particuliers.

Ce procédé est basé sur le même principe que l'extrusion, puisqu'il consiste à faire fondre un polymère thermoplastique, mais sous la forme d'un filament de diamètre calibré et non de granulés. Le filament, enroulé sur une bobine, est poussé dans une tête de chauffage pour le faire fondre, puis la matière fondue ressort par une buse d'extrusion. Ce sont les mouvements de la buse qui vont permettre de construire la pièce en déposant le polymère fondu sur un plateau. La descente de ce dernier permet ensuite de déposer une nouvelle couche par-dessus la précédente.

Il arrive parfois, comme cela est schématisé sur la Figure 46, qu'un autre filament soit utilisé comme matériau support de la pièce à construire. Une fois l'impression 3D terminée, ce support sera détruit pour ne conserver que la pièce désirée.

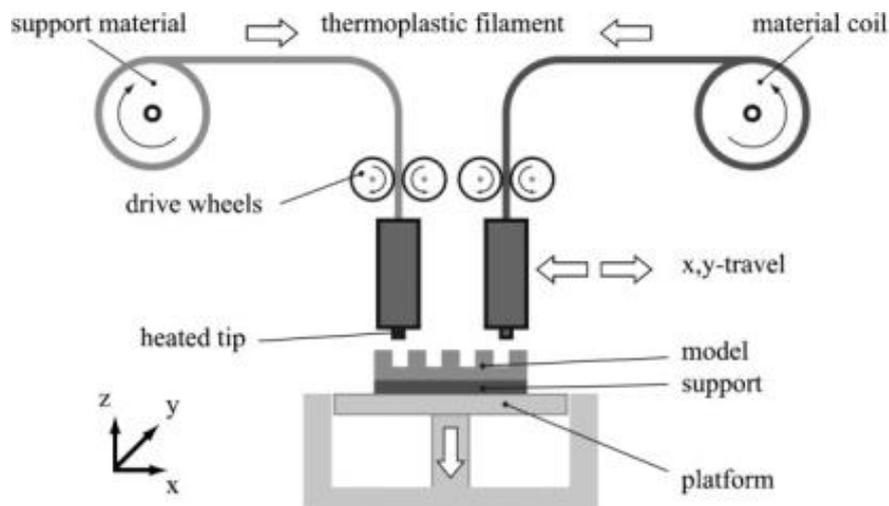


Figure 46 : Schéma d'un appareil de fabrication additive FDM [258]

Afin d'assurer une bonne qualité d'impression, il est essentiel d'avoir un débit de matière et un diamètre du fil de matière déposé constants, par la maîtrise de la pression d'extrusion en sortie de la buse et de la vitesse de déplacement de la buse durant tout le processus.

De nombreux autres paramètres sont susceptibles d'influencer de manière directe la qualité de la pièce produite et les propriétés du matériau impliqué (mécaniques principalement). Les principaux sont l'orientation de construction de la pièce, l'épaisseur des couches déposées, l'angle et la largeur de la trame numérique employée, l'espacement entre les fils déposés, les caractéristiques (espacement, largeur) des contours des couches déposées et leur nombre.

Il est également important de signaler que les conditions environnementales de température et d'humidité dans lesquelles la pièce est produite auront un impact sur ses propriétés.

Même s'il est simple d'utilisation, le procédé FDM se révèle donc assez complexe, du fait de la maîtrise de tous ces paramètres, et a des inconvénients tels que la vitesse de construction et la précision désirée. En effet, l'épaisseur moyenne d'une couche est comprise entre 0,1 et 0,3 mm et le plus haut niveau de résolution (environ 0,040 mm) ne peut seulement être fourni que par des machines onéreuses avec de longues durées de construction. De plus, comme les buses sont circulaires, il est impossible de dessiner des coins extérieurs pointus. Différents défauts peuvent aussi apparaître au cours de l'impression, comme l'illustre la Figure 47. Enfin, plus particulièrement pour les matériaux visqueux, un bouchage de la buse peut survenir.

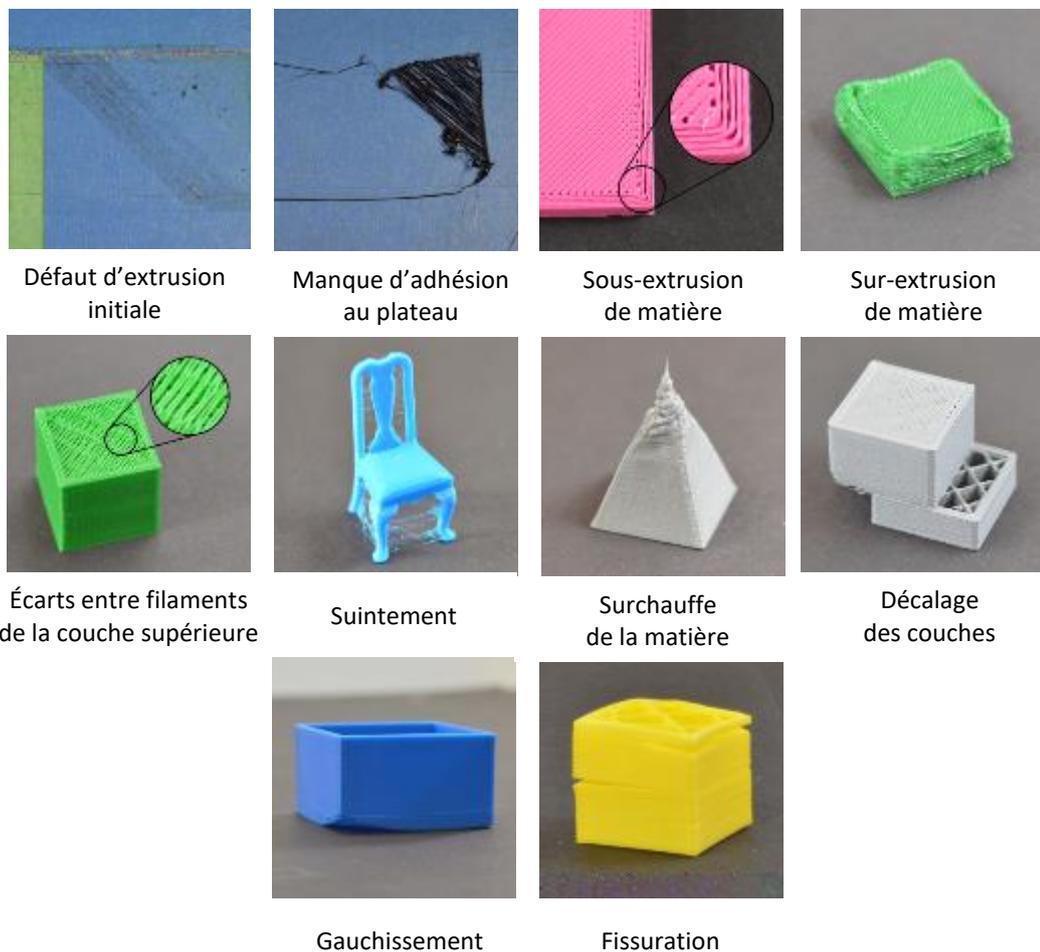


Figure 47 : Défauts pouvant survenir au cours du procédé FDM [270]

II.3.2. Conditions de préparation des échantillons

Pour produire des échantillons en fabrication additive par le procédé FDM, des filaments pour chacun des matériaux PLA80-Jx-V2 ont tout d'abord été préparés à partir des granulés obtenus par extrusion bi-vis, à l'aide d'une ligne d'extrusion YVROUD. Celle-ci se compose d'une extrudeuse mono-vis modèle HELIOS HE2528, d'un bac de refroidissement modèle BAI 3000, d'une chenille de tirage à bandes modèle AR03-35, et d'un enrouleur modèle CY600-1-SP. Au niveau de l'extrudeuse mono-vis et de la chenille, les paramètres suivants ont été appliqués :

- Température : 210°C
- Vitesse de vis : 25 tours/min
- Vitesse pompe '*melt*' : 30 tours/min
- Consigne pression : 40 bars
- Vitesse chenille : 7 m/min

Les filaments, enroulés sur des bobines, ainsi mis en œuvre ont un diamètre calibré de $2,50 \pm 0,1$ mm. Ils ont ensuite été insérés dans une imprimante FDM modèle 3ntr A4, de sorte à produire des éprouvettes haltères de taille standard ISO 527-2 : 2012 type 1BA.

Les paramètres d'impression suivants, communs à toutes les formulations, ont été employés :

- Température de la buse : 210°C
- Température du support : 80°C
- Vitesse du dépôt de filament : 65 mm/s
- Angle du dépôt de filament : +/- 45°

III. Techniques de caractérisation

III.1. Propriétés morphologique et structurales

III.1.1. Microscopie électronique à balayage

Dans le cadre de ce travail, l'étude de la morphologie des différents systèmes étudiés a été faite principalement par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations ont été réalisées sur un appareil MEB environnemental FEI Quanta 200 FEG.

Pour chaque observation, les échantillons ont été préparés par cryofracture dans de l'azote liquide. Les échantillons sont ensuite systématiquement métallisés par dépôt de carbone sous vide, afin de limiter leur dégradation sous les faisceaux d'électrons du MEB. Deux types de clichés peuvent être utilisés : les clichés en topographie (où le contraste dépend du relief de l'échantillon) et les clichés en contraste de phase (où le contraste dépend de la composition chimique de l'échantillon). La comparaison de ces deux catégories d'images est souvent très utile. Mais, vu la sensibilité du PLA aux faisceaux d'électrons du MEB, il nous a été impossible d'obtenir des images en contraste de phase. Le voltage maximum utilisé pour ne pas risquer de dégrader le PLA n'était en effet que de 3 kV, ce qui insuffisant pour produire ce type d'images.

Ce MEB est en outre équipé d'une sonde de microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX) Voyager III de Noran, qui nous a permis de quantifier le pourcentage massique des éléments chimiques présents dans les résidus obtenus après essai au cône calorimètre.

III.1.2. Dissolution/extraction sélective et granulométrie par diffraction laser

Même si elle est jusqu'à présent très peu utilisée dans la littérature, la détermination des tailles de nodules par diffraction laser peut être une alternative intéressante [271]. Elle permet de s'affranchir des inconvénients liés au couplage du MEB avec l'analyse d'images pour caractériser de manière quantitative et précise la morphologie des phases dispersées, à savoir la validité de l'échantillonnage choisi (la zone analysée en microscopie électronique reste toujours très ponctuelle et le nombre de nodules analysés restreint) et les corrections devant être appliquées, telle que la méthode Schwartz-Saltykov [272], destinées à tenir compte du fait que les nodules observés peuvent être partiellement coupés.

Il faut pour cela procéder à l'extraction sélective par immersion des mélanges PLA/PA11 80/20 dans un solvant du PLA, qui soit non-solvant du PA11. Le solvant utilisé satisfaisant ces deux conditions choisis ici est le chloroforme.

Le jonc issu de l'extrusion bi-vis est plongé dans le chloroforme pendant 48 h (temps nécessaire à la solubilisation de la matrice PLA), sous agitation magnétique, puis 3 cycles de lavage au chloroforme avec centrifugation (10 000 tours/min, 5 min) sont appliqués pour éliminer les chaînes de PLA solubilisées. Enfin, la solution de chloroforme contenant les nodules de PA11 ainsi isolés a été soumise à des ultrasons, au moyen d'une sonde BRANSON 450 Digital Sonifier®. Les ultrasons utilisés d'une fréquence de 20 kHz ont été appliqués à une amplitude de 30% de la puissance maximale de 400 W (soit 120 W) pendant 2 min, par pulsations de 20 s entrecoupés de temps de repos de 20 s. Cette opération permet de limiter l'agrégation des nodules de PA11 dans le solvant, qui viendrait fausser la mesure du diamètre par granulométrie laser.

La suspension de nodules de PA11 ainsi préparée a été analysée avec un granulomètre par diffraction laser (Coulter Beckmann, LS13320). Ce dernier est équipé d'une « microcellule » de 15 ml idéale pour travailler avec des solvants. Le modèle utilisé prend en compte les valeurs d'indice de réfraction du chloroforme (1,45) en tant que solvant et du PA11 en tant que particule solide analysée (1,53). Tous les essais sont réalisés à température ambiante (23°C) en maintenant une même vitesse d'agitation. Chaque essai est réalisé trois fois puis moyenné.

III.1.3. Angle de contact

Afin de déterminer les tensions interfaciales mises en jeu entre les différents constituants, qui fera l'objet du Chapitre 3, nous avons utilisé la technique de mesure de l'angle de contact. Cette technique permet d'estimer la tension (ou énergie) de surface γ de chaque polymère (PLA et PA11), à partir de l'angle θ qu'une goutte de liquide déposée sur la surface d'une pastille développe. En utilisant au moins deux liquides dont les tensions de surface sont connues, il est possible d'en déduire la tension de surface du polymère par l'équation d'Owens-Wendt ci-après (18). Les indices L et S correspondent au liquide utilisé et au polymère testé, et les exposants d et p renvoient aux contributions dispersives et polaires.

$$\gamma_L = (1 - \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (18)$$

Le protocole suivant a été suivi. Des pastilles de PLA et de PA11 ont été mises en forme, à partir des granulés extrudés, par injection à l'aide d'une mini-presse dans les conditions décrites au § II.2. Ces pastilles ont été nettoyées avec de l'éthanol et de l'eau distillée, avant d'être séchées dans une étuve à 80°C sous vide pendant 16h.

Les pastilles ainsi préparées ont ensuite été placées sur le plateau d'un goniomètre KRUSS-DSA30S, pour effectuer les mesures d'angle de contact vis-à-vis de deux liquides : eau distillée et diiodométhane. Le Tableau 16 recense les composantes dispersive et polaire relatives à ces liquides.

Tableau 16 : Tension de surface des liquides utilisés

Liquide	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)
Eau distillée	21,8	51	72,8
Diiodométhane	50,8	0	50,8

Le volume de goutte déposée est d'environ 3 µL pour l'eau distillée et 1,5 µL pour le diiodométhane. L'évolution de la goutte est suivie par une caméra de la marque IDS avec réglage manuel du zoom et du focus. 2 images/s pendant 4 s sont prises. 3 gouttes au minimum ont été considérées en différents points pour chaque échantillon. Le logiciel KRUSS – ADVANCE 1.5.1.0 a été utilisé pour traiter les images et les calculs réalisés.

En fonction des composés en interactions, deux approches ont été utilisées pour estimer leurs tensions interfaciales à partir de leurs tensions de surface respectives.

- La moyenne harmonique pour les interactions polymère/polymère

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (19)$$

- La moyenne géométrique pour les interactions polymère/nanoparticule

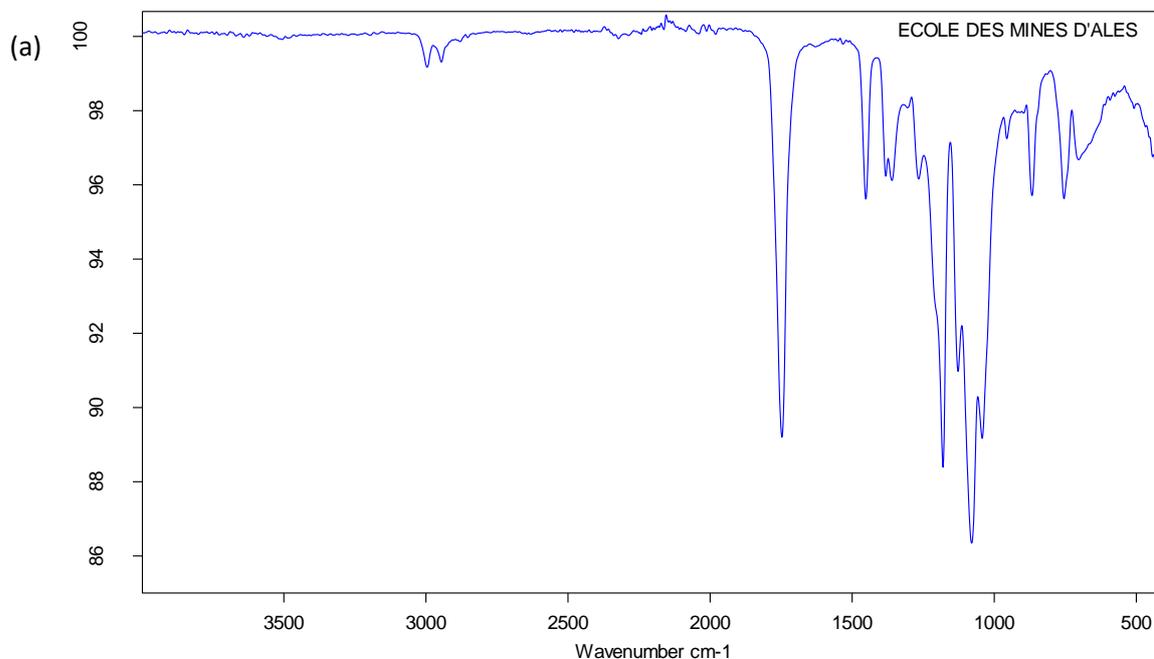
$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (20)$$

III.1.4. Spectroscopie infrarouge

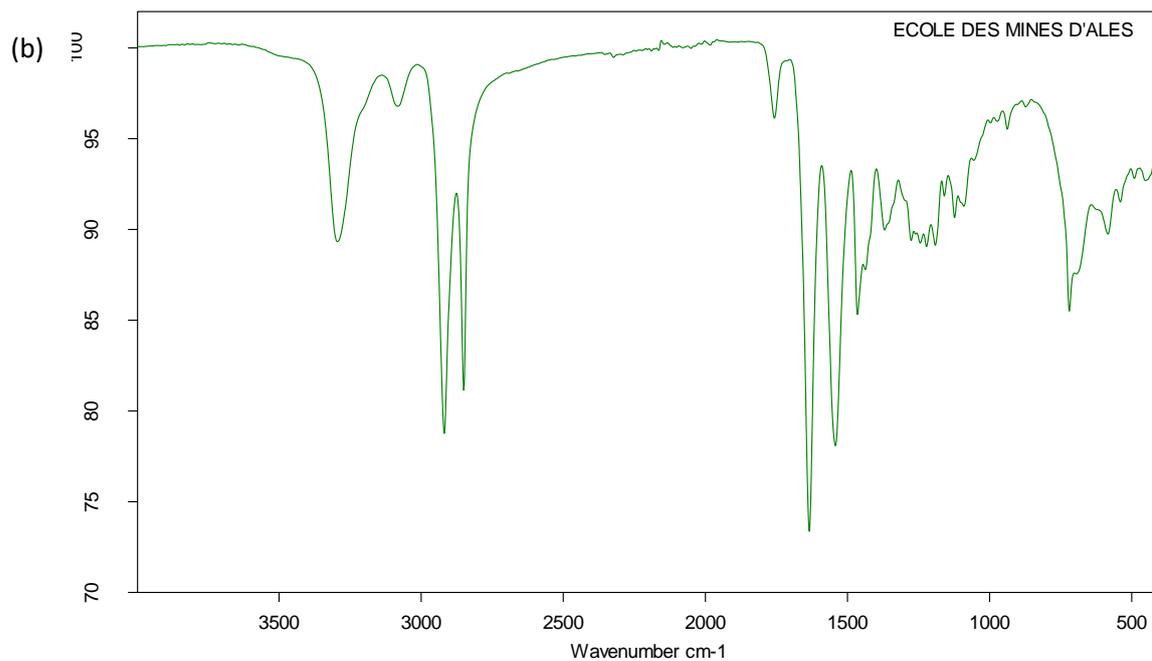
Pour évaluer la réactivité du Joncryl avec les polymères du mélange étudié, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée. L'acquisition des spectres a été réalisée avec un spectromètre VERTEX 70 et un module Platinum ATR de la marque Bruker.

Les spectres obtenus sont le résultat de 16 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} dans un domaine de nombres d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} et ont été traité avec le logiciel OPUS.

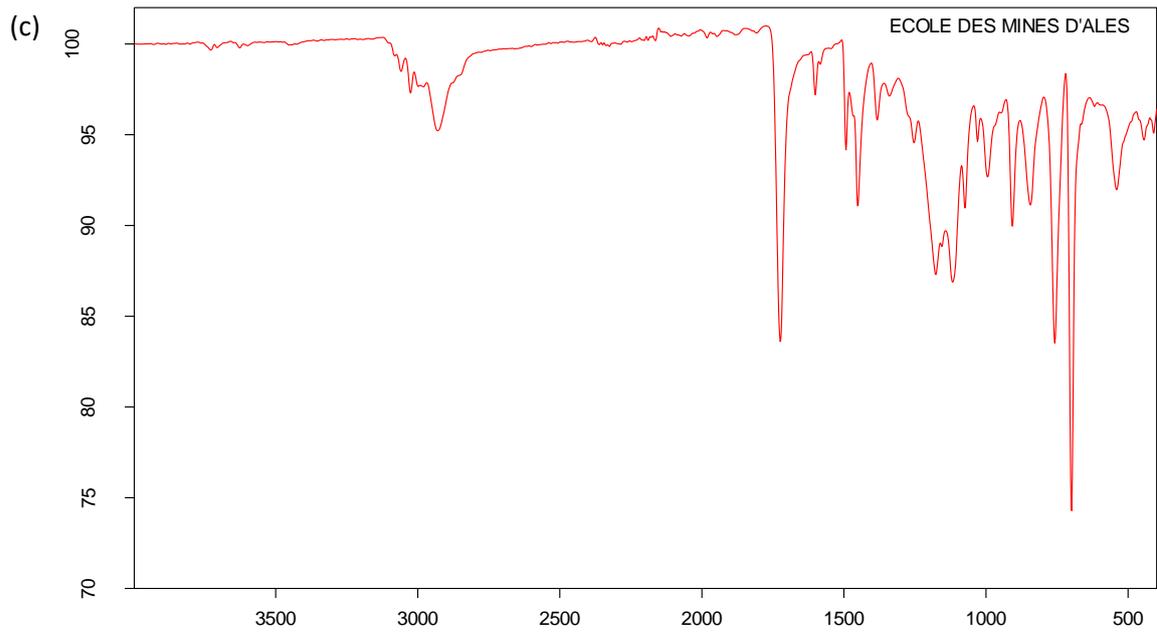
La Figure 48 présente les spectres expérimentaux obtenus pour les polymères étudiés et le Joncryl, avec l'attribution des pics caractéristiques associés aux liaisons chimiques les constituant [273]–[275].



Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3851	δ OH
2996	ν as CH_3
2946	ν s CH_3
2880	ν CH
1747	ν as $\text{CH}=\text{O}$
1452	δ as CH_3
1382	δ s CH_3
1360	δ_1 (CH), CH wagging (bending)
1305	δ_2 (CH)
1266	ν (CH) + ν (COC)
1180	ν as (COC) + r as (CH_3)
1127	r s (CH_3)
1079	ν as (COC)
1042	ν (C- CH_3)
956	r (CH_3) + ν (CC)
867	ν C-COO
755	δ C=O
703	γ C=O



Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3294	ν NH
3083	δ NH amide II (résonance de Fermi)
2919	ν as CH ₂
2850	ν s CH ₂
1757	COO esters (hydrolyse C=O)
1634	Amide I (ν C=O)
1542	Amide II (groupe -NH-CO-)
1465	δ C=O et N- vicinal CH ₂
1437	
1369	-
1276	Déformations chaînes alcane CH ₂
1244	
1222	
1191	
1159	Interaction entre δ NH et ν O=C-N
1123	Amine ?
1090	Amine ?
938	Amide IV - δ CONH
720	r CH ₂
694	Amide V - α CONH
584	-
540	-



Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3728	-
3626	-
3059	-
3025	-
2930	-
1724	v CO ester
1601	-
1583	-
1493	v- CC aromatique
1451	
1383	-
1340	-
1253	v CO cycle époxy
1177	-
1118	-
1074	-
1030	-
994	-
907	v CO cycle époxy
844	
758	δ CC aromatique
699	v CC aromatique
540	-
444	-
410	-

Figure 48 : Spectres IRTF caractéristiques du PLA (a), du PA11 (b) et du Joncryl (c)
 (« - » = non renseigné)

III.1.5. Diffraction des rayons X

Pour mieux comprendre la structure et la composition chimique des résidus obtenus après essai au cône calorimètre, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée. Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur des matériaux cristallins et permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin. La direction de l'onde diffractée par un ensemble d'atome du réseau cristallin est vérifiée par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (21)$$

avec d la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille selon les indices de Miller (h, k, l), θ un demi-angle de déviation, et λ la longueur d'onde des rayons X (cf. Figure 49).

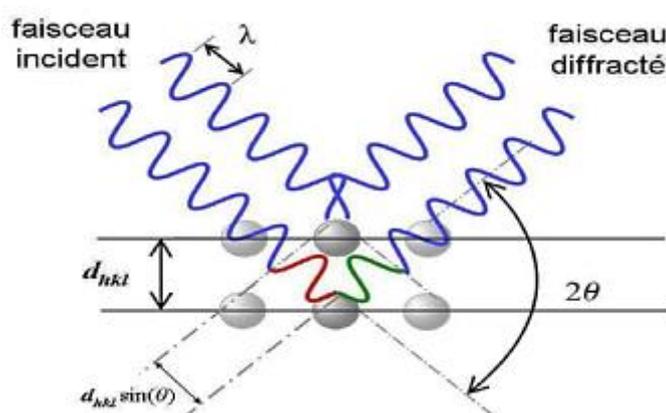


Figure 49 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X

L'appareil du laboratoire est un diffractomètre à rayons X sur poudres dédié au mode réflexion de marque Bruker AXS D8 Advance. Les échantillons ont été broyés puis compactés pour l'analyse.

III.2. Propriétés thermiques et comportement au feu

III.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) nous informe sur les caractéristiques des transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion), en termes de température et de flux de chaleur associé.

Un calorimètre différentiel Pyris Diamond DSC (Perkin Elmer Instruments) sous flux d'azote (20 ml/min) a été utilisé, pour caractériser ces propriétés. Des échantillons d'environ 15 mg ont été soumis au programme de température suivant : une première chauffe entre 30 et 220°C à une vitesse de 10°C/min (élimination de l'histoire thermique) suivi d'un maintien isotherme à 220°C pendant 2 min, un

refroidissement jusqu'à 30°C à une vitesse de 10°C/min suivi d'un maintien isotherme à 30°C pendant 2 min, et une seconde chauffe jusqu'à 220°C à une vitesse de 10°C/min. Les valeurs relevées sont issues de la seconde chauffe.

La température de transition (T_g) et la température de cristallisation froide (T_{cf}) avec l'enthalpie associée (ΔH_{cf}) du PLA, ainsi que les températures de fusion (T_f) et les enthalpies associées (ΔH_f) au PLA et au PA11 ont ainsi été déterminées (la transition vitreuse du PA11 n'a pas pu être observée dans les conditions expérimentales décrites).

Le degré de cristallinité (X_c) associé à chaque phase PLA ou PA11 dans le mélange a été calculé par l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_f^0 \times w} \times 100 \quad (22)$$

ΔH_f et ΔH_{cf} réfèrent respectivement à l'enthalpie de fusion et de cristallisation froide de chaque phase. ΔH_f^0 se réfère à l'enthalpie de fusion par mole d'unité répétitive d'un cristal parfait de taille infinie (polymère 100% cristallin) (ΔH_f^0 (PLA) = 93 J/g [276], ΔH_f^0 (PA11) = 200 J/g [277]) et w à la fraction massique du polymère dans le mélange.

Deux analyses au minimum ont été réalisées pour chaque formulation, et traitées sur le logiciel Pyris Data Analysis.

III.2.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer l'impact de l'ajout de charges sur la dégradation thermique de nos nanocomposites sous atmosphère inerte et la stabilité thermique des différentes formulations élaborées. Les essais ont été réalisés sur un appareil Pyris 1 de Perkin Elmer sur des échantillons d'environ 10 mg sous azote (débit de 20 ml/min) à une vitesse de montée en température de 60°C/min jusqu'à 900 °C.

La température de dégradation thermique associée à chaque phase T DTG a été déterminée à partir des pics de la courbe de dérivée de la masse (DTG) ainsi que leur perte de masse correspondante. La perte de masse en fin d'essai et la température à laquelle il reste 95% de la masse initiale de l'échantillon $T_{95\%}$ ont également été relevées.

Trois analyses au minimum ont été réalisées pour chaque formulation, et traitées sur le logiciel Pyris Data Analysis.

III.2.3. Microcalorimétrie de combustion

La microcalorimétrie de combustion (*'Pyrolysis Combustion Fire Calorimetry'*, PCFC) est une technique permettant d'évaluer le comportement au feu d'un matériau en faible quantité par le biais du flux de chaleur dégagé (*'Heat Release Rate'* (HRR) – débit calorifique) lors de sa pyrolyse (décomposition chimique sous l'action de la chaleur sans oxygène). Les essais ont été réalisés sur un appareil de la marque Fire Testing Technology (FTT) et l'acquisition des données sur le logiciel MCC.

Le principe de cet appareil, schématisé à la Figure 50 est de mesurer la consommation d'oxygène au cours de la combustion des gaz de pyrolyse du matériau, afin d'en déduire le HRR et d'autres paramètres. Chaque échantillon d'environ 2 à 3 mg est placé dans un pyrolyseur sous azote et est soumis à une montée en température de 1°C/s jusqu'à 750°C (pyrolyse anaérobie).

Les gaz libérés lors de cette pyrolyse sont envoyés dans une chambre, dans laquelle ils subissent une oxydation complète dans un mélange d'azote et d'oxygène 80/20% à une température de 900°C. Le taux d'oxygène consommé lors de cette combustion est mesuré à l'aide de l'analyseur d'O₂. D'après la relation de Hugget [278], l'énergie de combustion complète de molécules organiques est relativement indépendante de la composition de ces molécules et correspond à 13,1 MJ par kg d'O₂ consommé. Cela permet alors d'avoir accès au débit calorifique ou HRR, à la chaleur totale dégagée ou THR (*'Total Heat Release'* – énergie totale libérée, équivalente à l'aire sous la courbe HRR) et à la capacité de libération de chaleur ou HRC (*'Heat Release Capacity'*, correspondant au rapport HRR/vitesse de montée en température). Le comportement au feu est amélioré lorsque le pic de débit calorifique (pic de HRR, noté pHRR), le THR et le HRC sont réduits et que la température atteinte au pic de HRR est plus élevée.

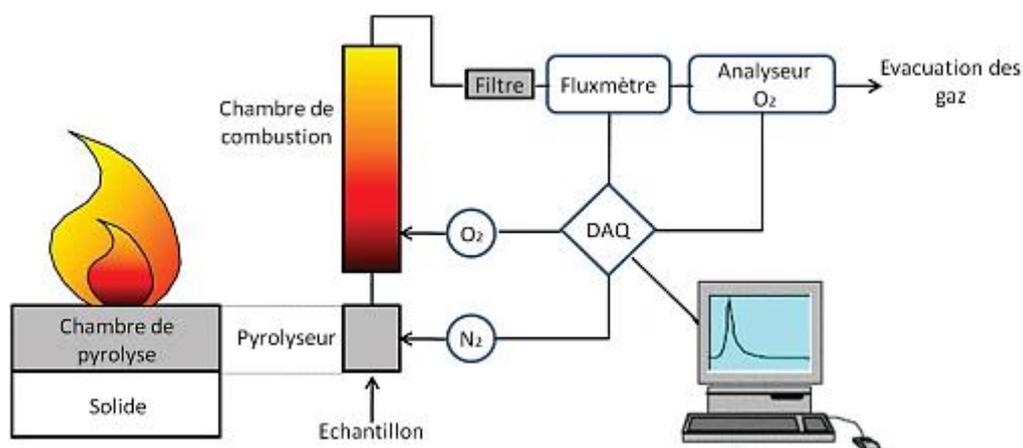


Figure 50 : Schéma de principe du microcalorimètre de combustion

Cet appareil ne nous permet toutefois pas d'évaluer l'apport des effets physiques (effet barrière par exemple) sur le comportement au feu des matériaux contrairement au cône calorimètre.

Pour nos essais, deux mesures au minimum ont été effectuées pour chaque formulation et traitées sur le logiciel MCC Curve Fit. L'incertitude de mesure pour cet appareil est estimée à 5%.

III.2.4. Cône calorimètre

Le cône calorimètre est un appareil de mesure normalisé (ISO 5660) destiné à tester les comportements au feu des matériaux (cf. Figure 51). C'est aujourd'hui le test, à l'échelle du laboratoire, le plus approprié pour simuler de vraies conditions d'incendie. Il permet de comprendre par quels effets, chimiques ou physiques, en phase gazeuse ou en phase condensée, la tenue au feu des matériaux de plusieurs grammes (une quarantaine) est améliorée. Les essais ont été réalisés sur un appareil de la marque FTT.

Dans ce test, une plaque de matériau $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ est placée horizontalement sur un porte-échantillon et maintenue dans une feuille d'aluminium, afin d'éviter tout écoulement. L'échantillon est ensuite exposé à un flux de chaleur radiatif (ou irradiance) contrôlé entre 10 et 75 kW/m^2 . Une irradiance de 35 kW/m^2 a été sélectionnée, recommandée pour des travaux exploratoires. Ce flux de chaleur est émis par un cône tronqué, construit par enroulement d'une résistance électrique. L'inflammation du matériau est alors provoquée par une étincelle initiée par des électrodes (igniteur). Les gaz de combustion émis sont aspirés dans une cheminée, à un débit d'air de 24 L/s , et transmis à un analyseur de gaz.

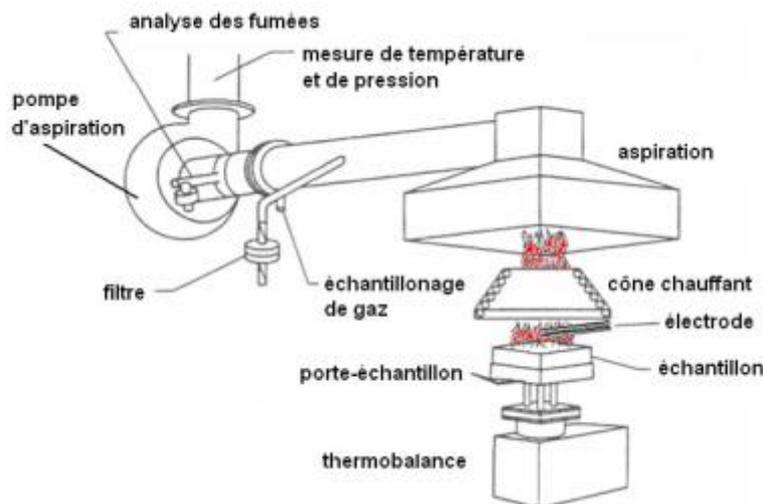


Figure 51 : Schéma d'un cône calorimètre

En plus du HRR déterminé par la relation de Hugget, différentes grandeurs caractéristiques sont mesurées en continu au cours de l'essai telles que la masse de l'échantillon, l'opacité des fumées (absorption optique) ou bien encore le dégagement moyen du CO_2 et du CO . Les plus significatives sont détaillées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Principaux paramètres déterminés lors d'un test au cône calorimètre

Paramètres	Unité	Symbole	Terme anglais
Temps d'ignition	s	t_i	<i>Time of Ignition</i>
Temps d'inflammation	s	t_F	<i>Time of Flammability</i>
Débit calorifique	kW/m^2	HRR	<i>Heat Release Rate</i>
Pic de débit calorifique	kW/m^2	ρHRR	<i>peak of Heat Release Rate</i>
Chaleur totale dégagée	MJ/m^2	THR	<i>Total Heat Release</i>
Variation de la perte de masse	%	-	<i>Mass Loss Rate</i>
Taux de résidu	%	-	<i>Residue Rate</i>
Maximum de la vitesse moyenne du HRR moyen	kW/m^2	MAHRE	<i>Maximum of Average Heat Rate of Emission</i>
Dégagement de fumées	m^2/m^2	TSR	<i>Total Smoke Release</i>
Dégagement moyen de CO	kg/kg	-	<i>Average CO release</i>
Dégagement moyen de CO ₂	kg/kg	-	<i>Average CO₂ release</i>

III.3. Propriétés rhéologiques et mécaniques

III.3.1. Mesures rhéologiques

Les propriétés rhéologiques ont été étudiées sous cisaillement oscillatoire dynamique à l'aide de plateaux parallèles (diamètre 25 mm) sur un appareil MCR 702 TwinDrive de la marque Anton Paar. L'acquisition des courbes rhéologiques obtenues a été réalisée sur le logiciel Rheocompass.

Les pastilles (25 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur) ont été étuvées sous vide à 80°C au moins 24h avant tout essai rhéologique, dans le but de limiter toute dégradation hydrolytique et thermo-oxydative durant les essais, réalisés sous flux d'azote pour cette raison.

Pour tous les essais, l'écart entre les plateaux ('gap') est fixé à 1,3 mm. La mise en place de l'échantillon dure environ 20 minutes, pour placer la pastille d'essai, la faire monter en température à 210°C (température suffisante pour s'assurer de la fusion conjointe du PLA et du PA11), passer d'un écart entre les plateaux de 1,5 mm (épaisseur de la pastille injectée) à 1,3 mm fixé pour l'essai, ébavurer l'échantillon et enfin équilibrer la température avant le début des mesures.

Différents types de tests rhéologiques ont été réalisés :

➤ Détermination du domaine viscoélastique linéaire

Ce test sert à déterminer le domaine de déformation dans lequel les modules de conservation G' et de perte G'' , ainsi que la viscosité complexe η^* d'un matériau restent stables, linéaires.

Ce test a été utilisé pour observer l'évolution de la viscosité complexe η^* des polymères purs dans une plage de déformation comprise entre 0,1 et 100% pour une fréquence angulaire de 6,28 rad/s, visible sur la Figure 52. On observe ainsi que la viscosité complexe des polymères purs reste constante sur tout le domaine de déformation testé à cette fréquence angulaire, aussi bien pour le PLA que pour le PA11. D'autres essais pourraient être menés pour d'autres fréquences angulaires, mais on considérera ici comme constante l'étendue de ce domaine quelle que soit la fréquence angulaire.

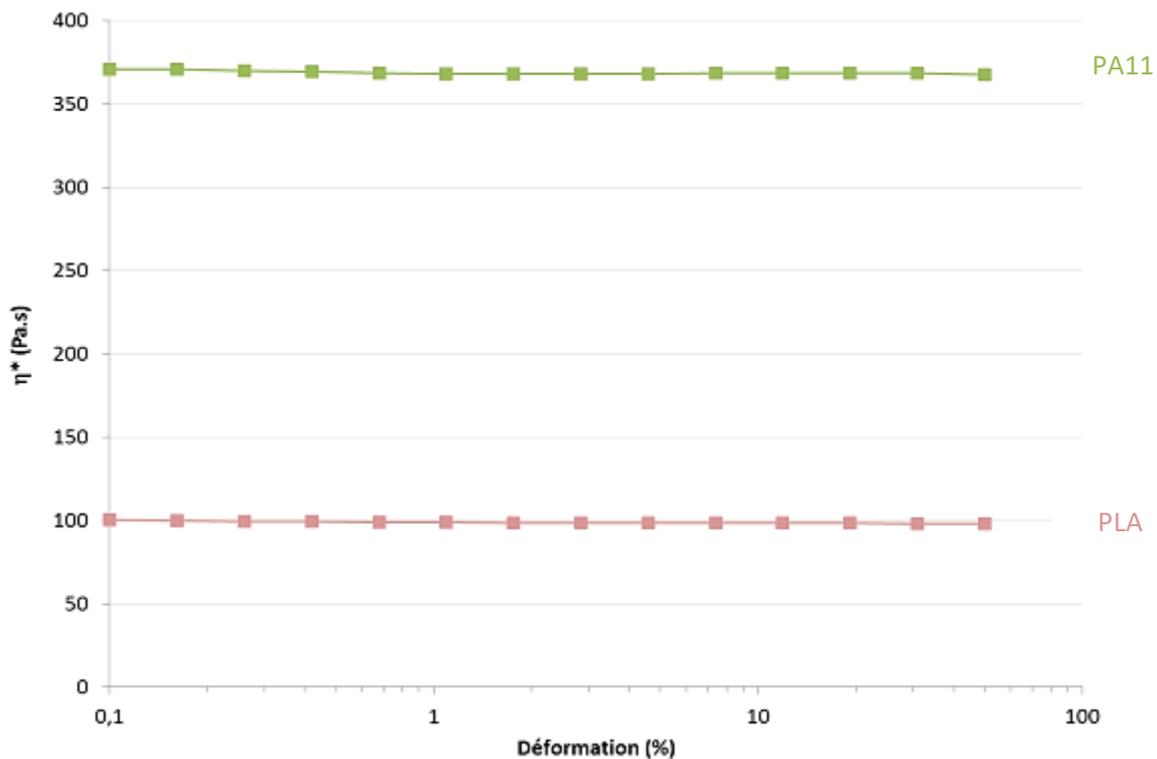


Figure 52: Test de détermination du domaine viscoélastique linéaire du PLA et du PA11 étudiés

➤ Stabilité thermique

Ce test permet d'évaluer la stabilité thermique (ou vieillissement) d'un matériau au cours du temps. On observe pour cela l'évolution de η^* du matériau en fonction du temps pour une déformation et une fréquence angulaire donnée, fixées à 2% et 6,28 rad/s respectivement. La viscosité doit être stable devant ces variations. Il est essentiel de vérifier cela pour qu'il n'y ait pas de mauvaise interprétation de la viscosité mesurée par les essais de balayage en fréquence, en associant son évolution au comportement intrinsèque du matériau au lieu de son vieillissement thermique.

Hormis le temps de mise en place de l'échantillon, le temps nécessaire à la réalisation du balayage en fréquence dépend de la gamme de fréquence de travail et du nombre de points de mesure par décade. Ainsi, un balayage allant de 100 à 0,01 rad/s avec 5 points de mesure par décade nous a semblé être un bon compromis entre précision et temps de mesure, le temps total de mesure est alors de 60 min.

En conséquence, des essais de vieillissement d'une durée de 60 min ont été effectués sur tous les matériaux caractérisés.

➤ Balayage en fréquence

Ce test permet de mesurer la viscosité du matériau en fonction de la fréquence angulaire à une déformation donnée. Cette dernière a été fixée à 2%. La fréquence angulaire est appliquée de manière décroissante entre 100 et 0,01 rad/s. Les sollicitations appliquées sont des oscillations plan-plan.

III.3.2. Essais mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques des matériaux étudiés ont été caractérisées en traction simple, à l'aide d'un appareil de traction Zwick Z010 (Zwick Roell) équipé d'un capteur de force de 2,5 kN. Des éprouvettes haltères de taille standard ISO 527-2 1BA ont été utilisées pour cet essai, dans des conditions de température et d'humidité relative ambiantes.

Le module d'Young E a été mesuré à l'aide d'un extensomètre de type « clip-on » (Zwick Roell) à une vitesse de 5 mm/min. L'essai de traction a ensuite été réalisé à une vitesse de 100 mm/min jusqu'à la rupture du matériau. La contrainte σ_r et l'élongation à la rupture ϵ_r ont alors été déterminées, ainsi que la contrainte maximale σ_m à l'écoulement et l'élongation associée ϵ_m .

Cinq éprouvettes au minimum ont été testées pour chaque formulation.

Chapitre 3

Incorporation de nanoparticules de silice dans le mélange d'étude

I. Caractérisation du mélange d'étude

Dans le cadre de nos travaux, nous avons fait le choix d'étudier et d'améliorer les propriétés d'un mélange PLA/PA11 80/20 m/m, dénommé PLA80 par la suite. D'après la littérature, ce mélange présente une morphologie matrice-gouttelettes, consistant en la dispersion de sphères (ou nodules) de PA11, en tant que phase minoritaire, dans la matrice PLA, la phase majoritaire. Une décohésion certaine entre les deux phases a été souvent observée, dénotant ainsi d'une immiscibilité totale et d'une faible adhésion interfaciale. Le diamètre moyen des nodules de PA11 relevé varie entre 1 et 1,5 μm [151], [153], [159].

En termes de propriétés thermiques, l'ajout de PA11 modifie la cristallisation froide du PLA. En effet, le PA11 joue le rôle d'agent nucléant, ce qui entraîne une diminution de la température de cristallisation froide T_{cf} du PLA. De plus, une fois en mélange, certaines études notent que la température de transition vitreuse T_g associée à chaque phase polymère varie légèrement par rapport à la T_g des polymères purs, ce qui se traduit par une réduction de l'écart entre les 2 T_g et indique une miscibilité partielle [153], [165]. Patel et al. [153] ont pu noter que la dégradation thermique étudiée par ATG d'un mélange PLA/PA11 75/25 se caractérise par une chute de la masse en deux temps en fonction de la température, traduisant la dégradation séparée de chaque phase polymère du mélange. La première est associée au PLA à 346°C et la seconde au PA11 à 419°C, ces températures diffèrent légèrement de celles des polymères purs, à savoir 348°C et 429°C respectivement.

Enfin, du point de vue mécanique, le mélange PLA80 présente un comportement fragile dominé par celui de la matrice PLA. Ses propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles des 2 polymères. L'ajout du PA11, de nature ductile, contribue à augmenter l'allongement à la rupture du mélange et à diminuer dans le même temps le module d'Young, respectivement de + 233% et -20% d'après les travaux de Walha et al. [159].

Nous allons à présent présenter les principales caractéristiques observées pour notre mélange PLA80, et les confronter à celles relevées dans la littérature.

I.1. Morphologie

La Figure 53 montre des images de topographie (en électrons secondaires) du PLA80 pur. Comme cela a pu être observé dans la littérature, ce système se présente sous la forme de nodules de PA11 dispersés dans la matrice de PLA. On peut noter que ces nodules sont apparemment sphériques et de diamètres compris entre 1 et 2 μm approximativement (mesure des diamètres directement sur les clichés en utilisant l'échelle indiquée).

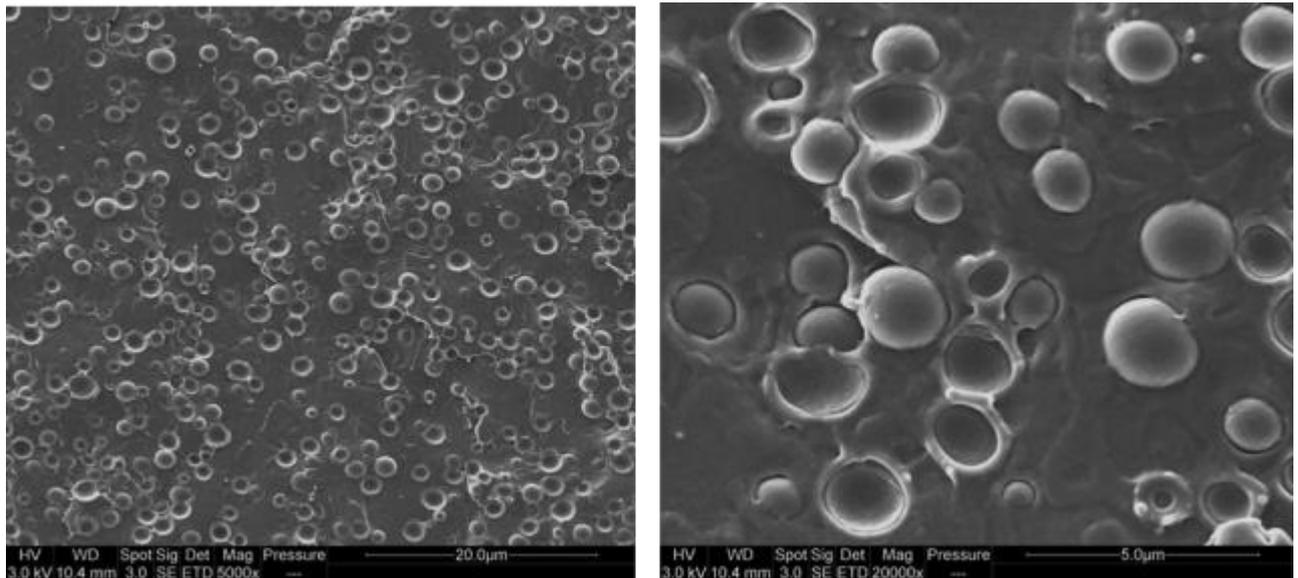


Figure 53 : Observations MEB en topographie du mélange d'étude PLA80 (à gauche : vue globale ; droite : zoom)

Les clichés MEB et la courbe de distribution de taille des nodules de PA11 une fois extraits de la matrice PLA par dissolution sélective dans le chloroforme, présentés aux Figures 54 et 55, nous permettent de préciser cette donnée. Les clichés MEB des nodules extraits confirment qu'ils sont sphériques, comme cela a pu être observé dans le mélange (cf. Figure 50). On peut également remarquer que les nodules de PA11 sont de taille similaire les uns par rapport aux autres (il y a peu de dispersité dans la taille), même s'ils sont parfois accolés par groupe de 2 ou 3. La courbe de distribution de taille monomodale nous indique que l'ensemble des nodules collectés forme bien une seule population, dont le diamètre moyen en volume est de 1,82 μm (et de 1,61 μm en nombre).

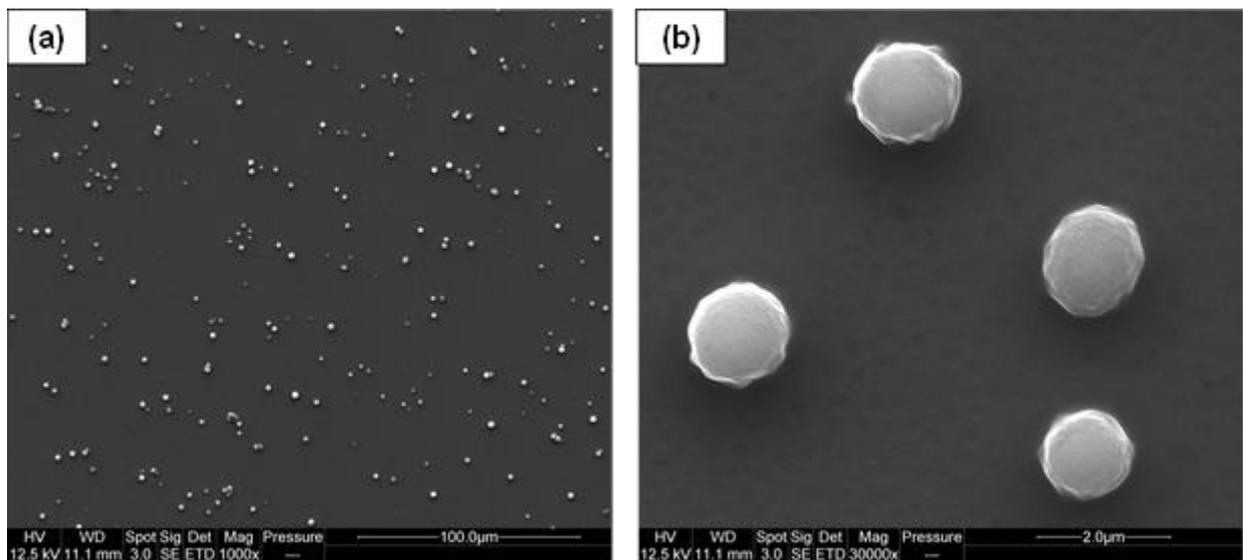


Figure 54 : Observations MEB des nodules de PA11 après extraction de la matrice PLA dans le chloroforme : (a) dispersion globale, (b) zoom sur quelques nodules isolés

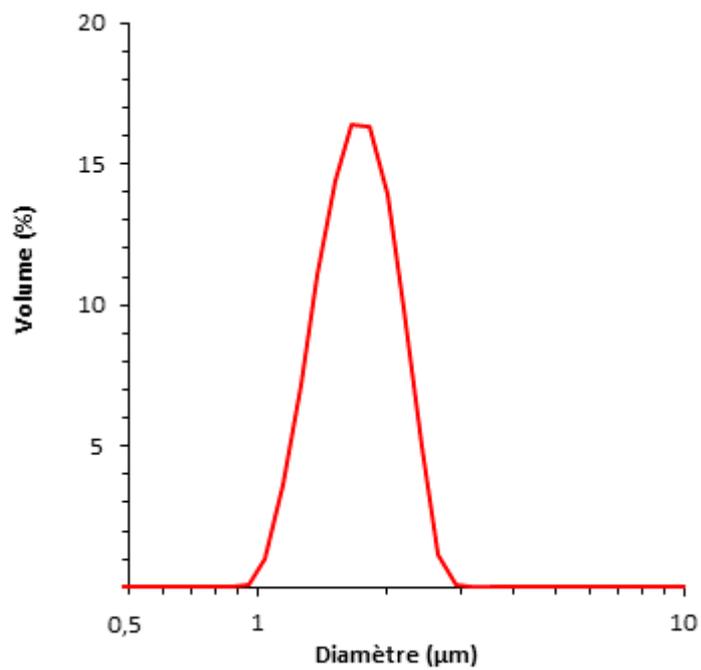


Figure 55 : Courbe de distribution de taille des nodules de PA11 extraits du mélange PLA80 (granulométrie laser)

I.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du mélange d'étude en regard de celles de ses polymères constitutifs ont été analysées en DSC, ATG et PCFC. Le Tableau 18 regroupe les données obtenues par ces méthodes.

Tableau 18 : Données caractérisant les propriétés thermiques des polymères purs et du mélange d'étude

Technique employée	Données	PLA	PA11	PLA80	
DSC	T_g (°C)	59	∅	60	∅
	T_{cf} (°C)	101	-	99	-
	ΔH_{cf} (J/g)	32,7	-	24,4	-
	$T_{cf 2}$ (°C)	156	-	156	-
	$\Delta H_{cf 2}$ (J/g)	1,6	-	2,3	-
	T_f (°C)	170	193	170	190
	ΔH_f (J/g)	40,4	49,2	36,5	8,2
	X_c (%)	6,9	24,6	13,2	20,5
ATG	T DTG (°C)	404	507	400	485
	% Perte masse associée	44,5	48,3	43,7	93,6
	% Perte masse finale	99,4	99,8	98,6	
	$T_{95\%}$ (°C)	370	471	368	
PCFC	T (°C)	362	463	355	459
	Pic HRR (W/g)	509	887,1	372,8	89,9
	Total HRR (kJ/g)	16,6	33,7	17,4	

D'un point de vue global, l'allure de la courbe DSC du mélange PLA80 consiste en la superposition de celle du PLA et du PA11, modulée par l'intensité des pics (cf. Figure 56). La température de transition vitreuse (T_g) observée est celle du PLA. La T_g du PA11 n'a pas été observée expérimentalement, sachant qu'elle devrait se situer vers 40°C. Le fait d'avoir introduit 20% de PA11 conduit à modifier la cristallisation froide du PLA, par une légère diminution de la température (T_{cf}) et une diminution du flux de chaleur (ΔH_{cf}) associés par dilution. Signalons que le PLA 3251D utilisé ici présente une cristallisation froide secondaire à 156°C, qui peut être attribuée à une structure cristalline pseudo-orthorhombique (α), alors que la cristallisation principale à 101°C est associée à une structure cristalline orthorhombique (β) [279]. Peu d'évolution significative est notée concernant la fusion du PLA et du PA11 dans le mélange, si ce n'est le flux de chaleur associé (ΔH_f) au PA11 par dilution dans le PLA (cf. Tableau 17).

On peut enfin remarquer que le degré de cristallinité (X_c) associé à chaque phase polymère dans le mélange PLA80 diffère nettement de celui du polymère pur isolé. Ainsi, X_c (PLA) est presque doublé et X_c (PA11) diminue. Ces évolutions peuvent être associées au fait que les phases dispersées de PA11 agissent comme centres de nucléation du PLA, et que les chaînes amorphes de PA11 favorisent la mobilité des chaînes de PLA, ce qui avance la cristallisation froide du PLA à une température plus faible [165]. Cela peut également s'expliquer par le processus de chimi-cristallisation, observé pour les polymères semi-cristallins. Lors de sa mise en œuvre en voie fondue, le PLA va être sujet à de la dégradation thermo-oxydative, qui entraîne des coupures de ses chaînes. Celles-ci se déroulent dans la phase amorphe et vont libérer des chaînes plus courtes, qui vont intégrer la phase cristalline si elles possèdent une mobilité suffisante, ce qui est bien le cas à l'état amorphe (T_g PLA \approx 55-60°C), et augmenter de ce fait le degré de cristallinité du PLA [280].

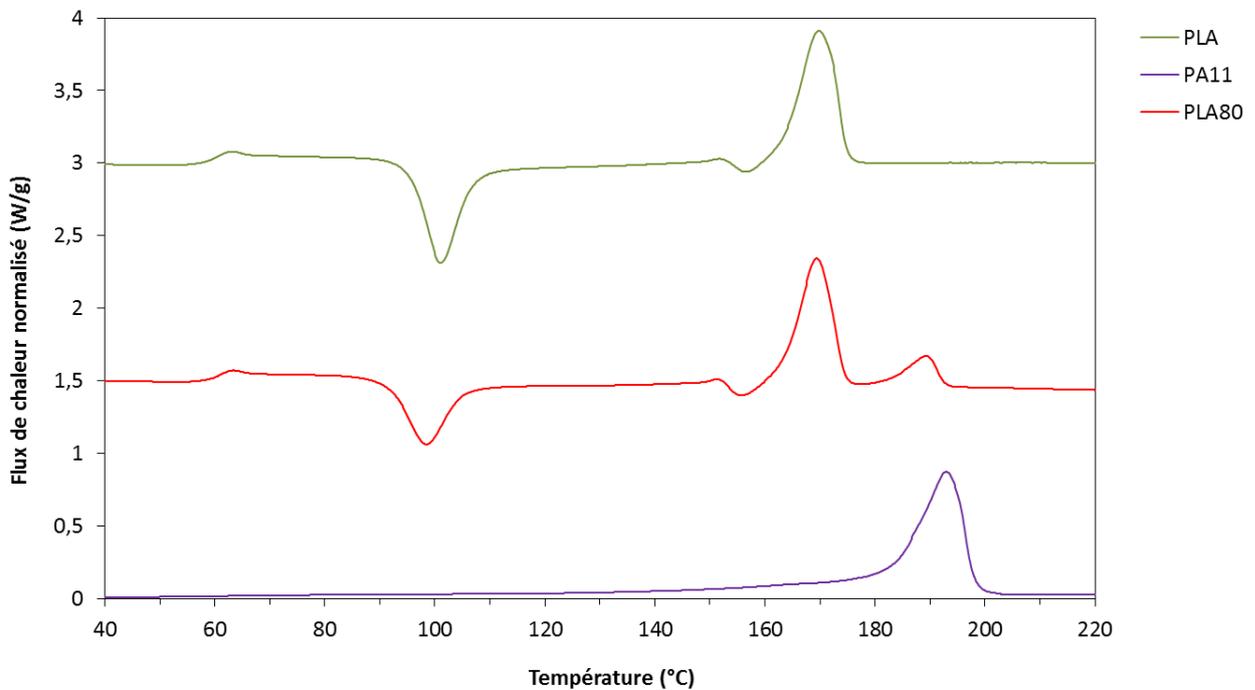


Figure 56 : Thermogrammes caractéristiques par DSC des polymères purs et du mélange étudié

L'analyse thermogravimétrique (ATG) indique que le PA11 est plus stable thermiquement que le PLA, puisqu'il se dégrade à plus haute température : le pic de DTG apparaît vers 507°C pour le PA11 contre 404°C pour le PLA. La dégradation thermique du mélange par perte de masse en fonction de la température se caractérise ainsi par une chute de la masse en deux étapes (cf. Figure 57). Chacune correspond à l'une des phases : entre 350 et 450°C pour la phase PLA, puis entre 450 et 550°C pour la phase PA11. L'allure de cette courbe expérimentale se superpose assez bien à celle calculée théoriquement selon une loi de mélange linéaire (LML) pour la phase PLA. Mais, pour la phase PA11, sa dégradation est bien plus importante et avancée par rapport à celle prédite par la courbe LML, puisqu'une perte de masse plus importante et une température de dégradation plus faible sont observées.

La température associée à la dégradation de la phase PA11 dans le mélange est ainsi 20°C plus faible par rapport à celle du polymère pur seul (cf. Tableau 17).

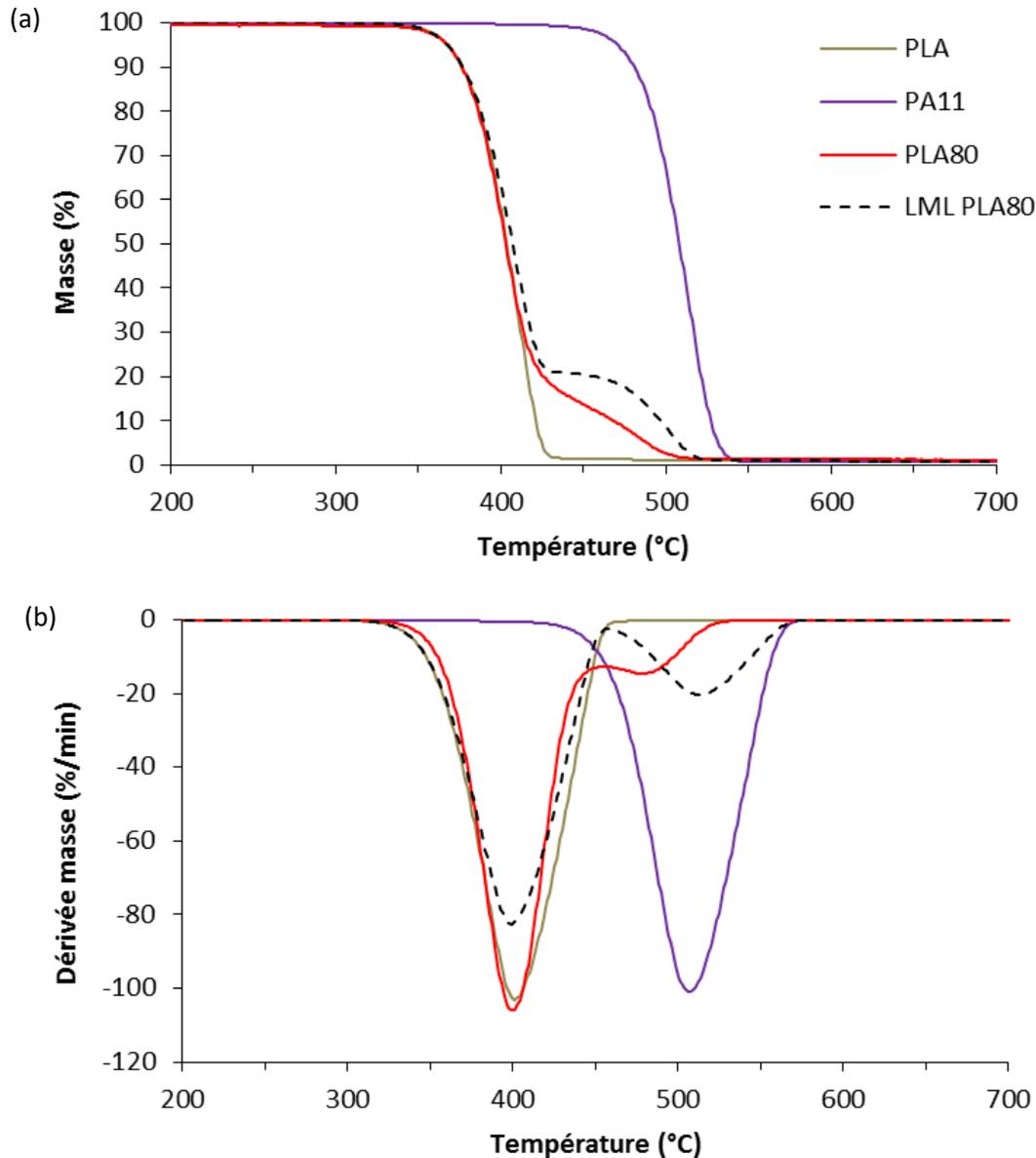


Figure 57 : Dégradation thermique des polymères purs et du mélange étudié obtenue par ATG : (a) courbes ATG, (b) dérivée de la masse

Sous pyrolyse par microcalorimétrie de combustion (PCFC), on remarque également que le PA11 se décompose à plus haute température que le PLA, vers 463°C pour le PA11 contre 349°C pour le PLA (cf. Figure 58). De plus, le maximum du flux de chaleur dégagé (HRR) par le PA11 est plus important que celui du PLA. Le débit calorifique associé à la décomposition thermique du mélange en fonction de la température se caractérise ainsi par deux pics, caractéristiques de chacune des phases en présence. Contrairement au PA11, la position du pic de chaleur dégagée du PLA dans le mélange diffère quelque peu de celle du PLA pur : 362°C pour le PLA dans le mélange contre 349°C pour le PLA seul (et 462°C pour le PA11 dans le mélange contre 464°C pour le PA11 seul).

Comparée à la loi de mélange linéaire (LML) correspondante, on observe des écarts sur la courbe expérimentale du PLA80 : le pic de la phase PA11 est moins intense et plus étendu que sur la courbe LML (cf. Tableau 18). Ce phénomène pourrait traduire la formation de nouvelles espèces, notamment des copolymères à chaîne courte, très majoritairement composés de PLA qui pourraient, soit être créés lors de la mise en forme du mélange, soit apparaître lors de la décomposition de celui-ci.

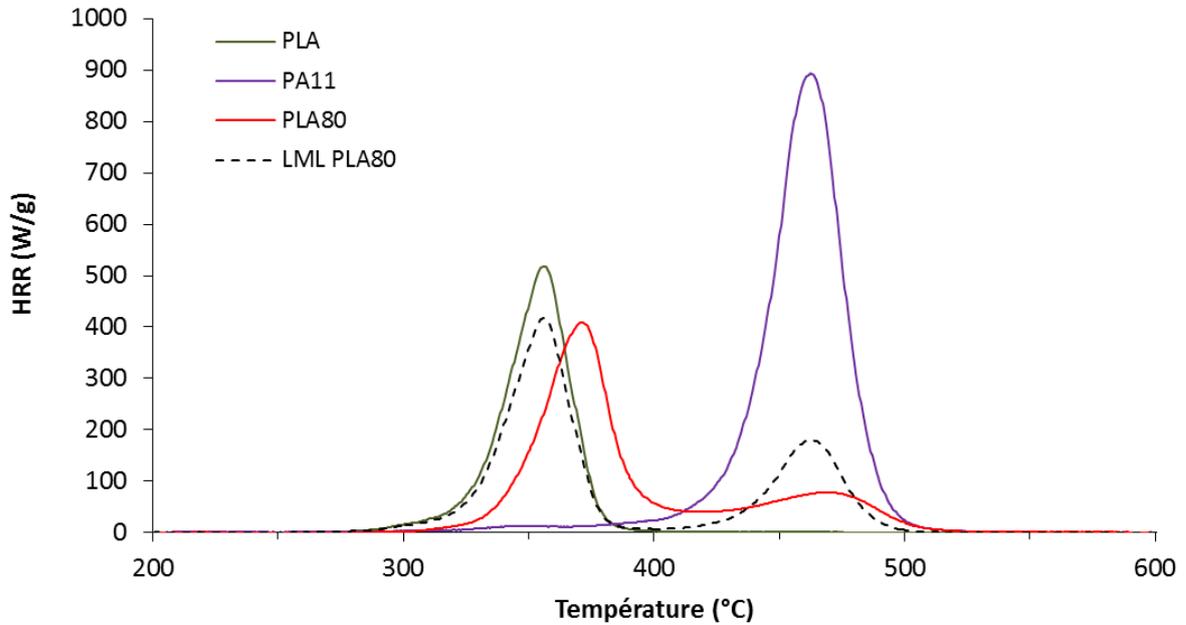


Figure 58 : Dégradation thermique des polymères purs et du mélange étudié obtenue par PCFC

I.3. Propriétés rhéologiques

Tout d'abord, en observant la Figure 59, il faut signaler qu'une allure désordonnée de la courbe de G' à basse fréquence du PLA et du PA11 ainsi que de forts écarts-types entre les essais associés ont été notés. Ils peuvent s'expliquer par le fait que la limite de détection de la machine de test rhéologique est atteinte pour ces matrices vierges.

Si l'on compare le comportement rhéologique, en particulier l'évolution de G' avec la fréquence, du mélange PLA80 avec celui du PLA et du PA11 (cf. Figure 59), on voit qu'il est très éloigné du comportement de la matrice PLA, en particulier pour $\omega < 10$ rad/s. Ce comportement est classique et lié à la relaxation de la phase dispersée de PA11 pour reformer une particule sphérique (*'form relaxation process'*).

Dans le cas particulier du mélange PLA/PA11, on peut penser que les réactions qui se créent entre les groupements esters du PLA et acides carboxyliques ou amines des bouts de chaîne du PA11 ont tendance à accentuer ce phénomène de relaxation retardée [159].

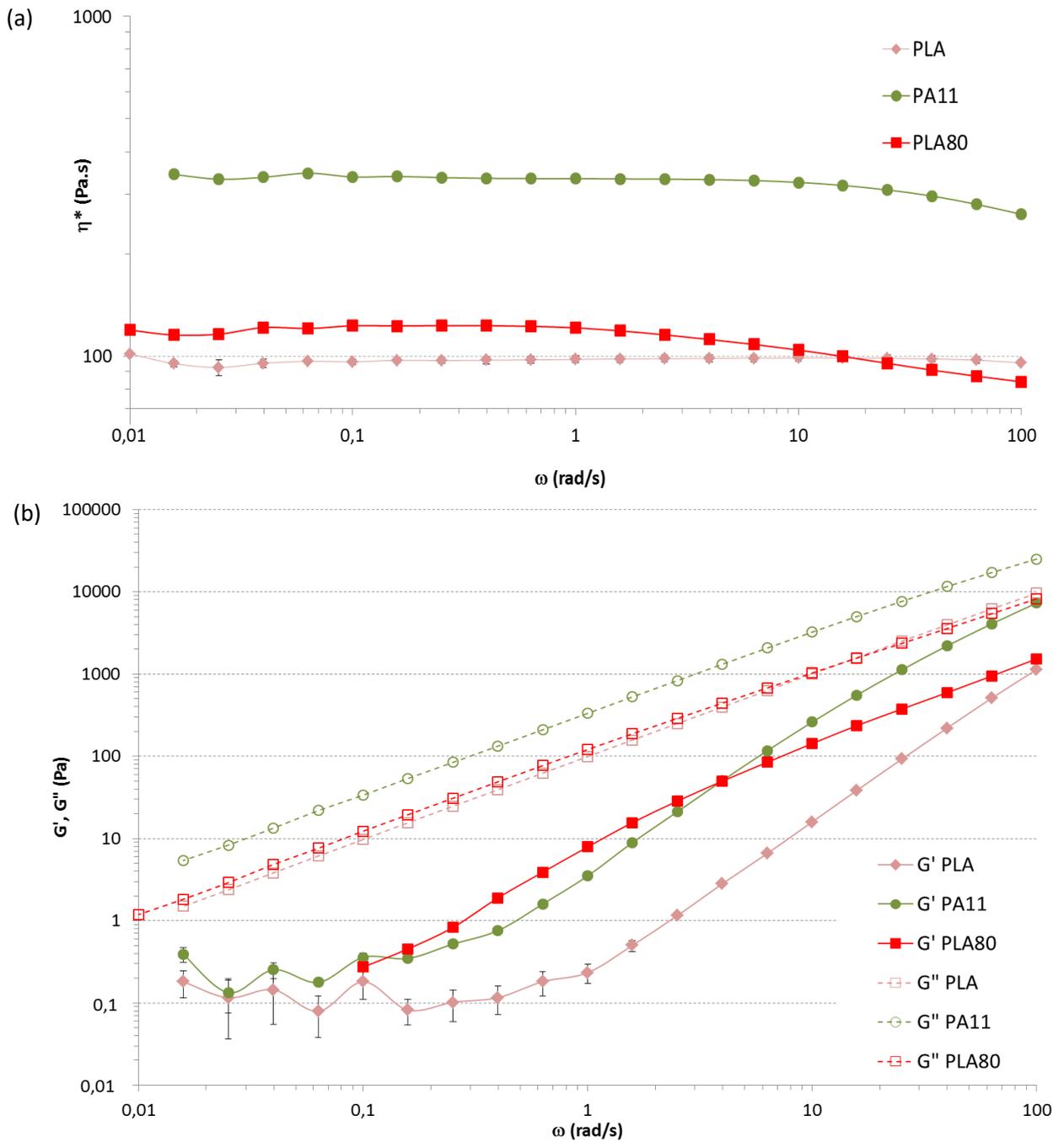


Figure 59 : Viscosités (a) et modules complexes (b) des polymères purs et du mélange étudié

I.4. Propriétés mécaniques

Comme cela a été indiqué précédemment (cf. Chapitre 1 § II.1 et II.2), et comme on peut le voir sur les données expérimentales obtenues Tableau 19 et Figure 60, les comportements mécaniques en traction du PLA et celui du PA11 sont totalement différents.

Sous l'effet d'une contrainte en traction, le PLA est rigide et fragile, avec un module d'Young (E) élevé de 3,8 GPa et un faible allongement à la rupture (ϵ_r) de 2% environ. En revanche, le PA11 a un module moins élevé (1,5 GPa) et est ductile avec un allongement à la rupture de l'ordre de 25%. C'est pourquoi il semble intéressant d'ajouter du PA11 dans le PLA, afin d'en améliorer la déformation à la rupture, à condition d'avoir une bonne qualité de l'interface.

En ce qui concerne le mélange PLA80, son comportement reste fragile comme le PLA avec une contrainte maximum atteinte similaire à celle du PLA. Alors que la courbe LML prévoyait une déformation à la rupture sensiblement identique à celle du PLA d'environ 2%, celle du mélange PLA80 est plus importante puisqu'elle est de 3,5%. Cette déformation à la rupture améliorée est à la fois liée à l'affinité nodule/matrice et à la répartition des nodules au sein de la matrice.

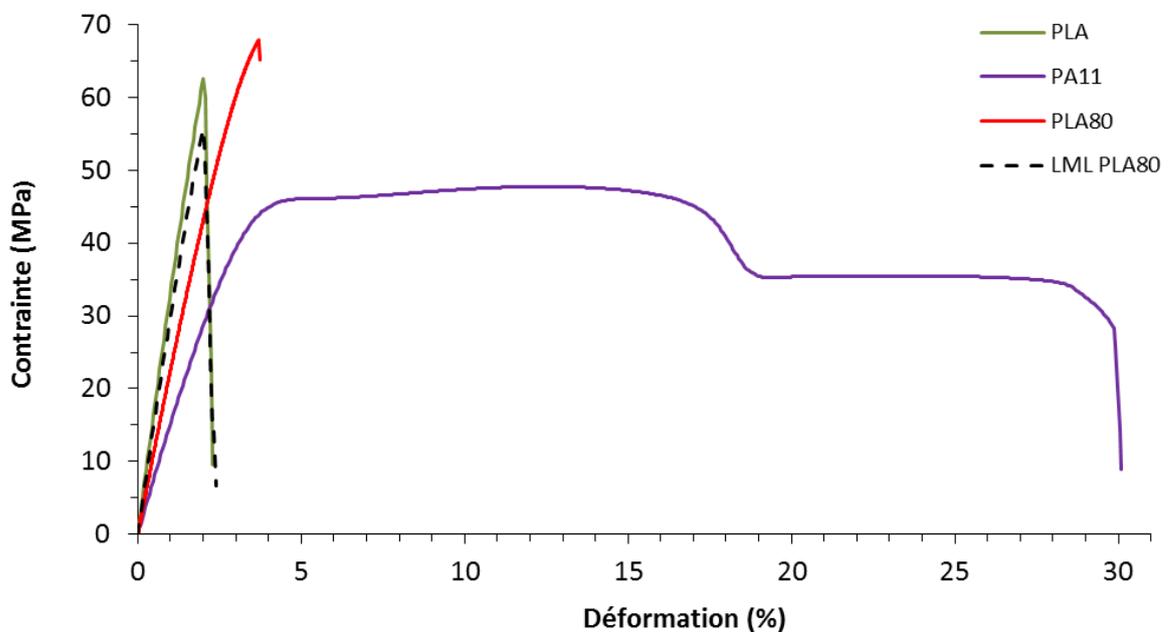


Figure 60 : Courbe de traction des polymères purs et du mélange d'étude

Tableau 19 : Propriétés mécaniques en traction des polymères purs et du mélange d'étude

	E (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PLA	3817 ± 436	65,7 ± 5,3	2,1 ± 0,3	65,7 ± 5,3	2,1 ± 0,3
PA11	1499 ± 110	46,5 ± 1,5	12,1 ± 0,5	28,9 ± 0,8	24,5 ± 3,9
PLA80	2974 ± 359	66,6 ± 1,6	3,5 ± 0,2	64,6 ± 2,1	3,6 ± 0,2

II. Dispersion de nanoparticules de silice dans le mélange d'étude

Comme nous avons pu le voir, l'introduction de charges minérales, et plus particulièrement de nanoparticules, dans un polymère (ou un mélange de polymères) pour élaborer des nanocomposites est une solution intéressante pour améliorer sensiblement les propriétés des polymères. La silice est une charge reconnue depuis longtemps comme modificateur de viscosité et renfort mécanique, apportant alors au polymère visé une meilleure ténacité. La silice présente également d'excellentes propriétés de stabilité et de résistance thermique.

Les nanoparticules de silice, de géométrie sphérique et avec une très grande surface spécifique, constituent un bon candidat pour améliorer les propriétés des polymères. Mais, comme pour tout nanocomposite d'ailleurs, cela n'est possible qu'à condition que les interactions entre le polymère et les nanoparticules soient suffisamment favorables et fortes pour les rendre compatibles l'un par rapport à l'autre. Or, du fait de la forte densité de groupes silanols présents à leur surface, les nanoparticules de silice sont hydrophiles, alors que les polymères sont pour la plupart hydrophobes. C'est pourquoi un traitement de leur surface est nécessaire. De plus, il faut s'assurer d'une bonne dispersion des nanoparticules dans le milieu, en choisissant un procédé de mise en œuvre adéquat. Sans cela, les nanoparticules vont s'agréger et former des groupements de taille micrométrique, moins efficace à l'amélioration des propriétés attendues.

En ayant bien en tête ces deux paramètres, de nombreuses études ont ainsi porté sur la préparation et la caractérisation de nanocomposites à matrice PLA, avec des silices modifiées en surface ou non, et ont réussi avec plus ou moins de succès à en améliorer les propriétés thermiques et mécaniques [281], [282].

Nous avons ainsi décidé d'incorporer dans le mélange PLA80 des nanoparticules de silice pyrogénée, dont nous allons étudier l'influence sur les caractéristiques morphologiques, rhéologiques et mécaniques de ce mélange.

II.1. Localisation théorique des nanoparticules

Comme cela a été décrit au § III.3.1. du Chapitre 1 (p.79-80), il est possible de prédire la localisation de nanoparticules dans un mélange de polymères par le calcul du paramètre de mouillabilité ω , à partir des tensions interfaciales entre les polymères et les silices étudiées.

Afin de déterminer les tensions interfaciales mises en jeu entre les différents constituants, nous avons utilisé la technique de mesure de l'angle de contact. Le Tableau 20 recense les angles de contact mesurés. Connaissant les tensions de surface des liquides utilisés, ceux-ci permettent d'en déduire les tensions de surface respectives de chaque polymère par l'équation d'Owens-Wendt ci-après (équation (18), p.104), visibles dans le Tableau 21. Les valeurs d'énergie de surface des nanoparticules de silice A200 et R805 sont issues de la littérature [241].

Tableau 20 : Angles de contact mesurés pour les pastilles des deux polymères étudiés

	Nombre de mesures	θ moyen (degré)
PLA		
eau distillée	23	79,45 ± 1,15
diiodométhane	25	50,94 ± 1,85
PA11		
eau distillée	17	78,18 ± 1,70
diiodométhane	33	44,31 ± 0,90

Tableau 21 : Énergies de surface calculées par la méthode d'Owens-Wendt

Matériaux	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	γ (mN/m)
PLA 3251D	33,8	5,0	38,7
PA11 LMFO	37,4	4,6	42,0
Aerosil A200	29,4	50,6	80,0
Aerosil R805	33,5	4,1	37,6

Les valeurs que nous obtenons pour les énergies de surface du PLA et du PA11 sont cohérentes avec celles issues de la littérature présentées au Tableau 22. Il faut noter dans ce tableau que, comme attendu, les énergies de surface diminuent quand la température augmente.

Tableau 22 : Tensions de surface relevées dans la littérature pour le PLA et le PA11

Polymère	Grade	Température de mesure (°C)	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ_{total} (mJ/m ²)	Référence
PLA	2002D	25	7,9	30,5	38,5	[164]
	4032D		35,9	11,1	47,0	[165]
	3001D		30,1	7,0	37,1	[166]
	2003D et 3001D		33,6	5,8	39,4	[283]
	2003D et 3001D	180	23,9	4,1	28,0	[283]
	3001D	200	26,5	7,1	33,6	[152]
PA11	Sigma Aldrich	25	31,4	10,4	41,8	[164]
	Rilsan BMNO TLD		40,0	5,0	45,0	[165]
	Rilsan BESNO P40 TL		33,6	3,7	37,3	[166]
	Rilsan BMNO TLD	200	13,0	12,6	25,6	[152]

En fonction des composés en interactions, la moyenne harmonique pour les interactions polymère/polymère et la moyenne géométrique pour les interactions polymère/nanoparticule, définis par les équations (19) et (20) (voir p.105), ont été respectivement utilisées. Les tensions interfaciales obtenues sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Tensions interfaciales déterminées entre les polymères et les silices étudiés

	PLA/PA11	PLA/A200	PLA/R805	PA11/A200	PA11/R805
γ_{12} (mJ/m ²)	0,20	23,98	0,04	25,19	0,12

En ce qui concerne la tension interfaciale entre les deux polymères, $\gamma_{PLA/PA11}$ elle varie dans la littérature, en fonction de la technique utilisée pour la mesurer ou la calculer entre 0,9 et 13,05 mJ/m² (cf. Tableau 5). La valeur obtenue ici de 0,20 mJ/m² est donc étonnante.

Il n'est en effet pas évident de calculer correctement les valeurs de tensions de surface des différents composants mis en jeu par la technique de l'angle de contact, la surface des échantillons utilisés n'étant jamais parfaitement plane et les modes de calcul utilisés semi-empiriques. Cela explique peut-être notre résultat et la divergence des valeurs pouvant être rencontrées dans la littérature (cf. Tableau 22). À titre d'exemple, à partir des valeurs du Tableau 22, une énergie de surface du PLA de 37,1 mJ/m² et du PA11 de 45 mJ/m² donnerait une tension interfaciale $\gamma_{PLA/PA11}$ de 1,8 mJ/m², soit 9 fois plus importante que celle calculée à partir de nos valeurs.

Enfin, comme cela a pu être signalé précédemment, la tension de surface est dépendante de la température. Or, les mélanges de polymères sont mis en œuvre à l'état fondu. C'est pourquoi on peut voir dans le Tableau 22 que certains auteurs ont déterminé la tension de surface par le biais de mesures à haute température, pour s'approcher des conditions expérimentales.

La détermination des tensions interfaciales permettent enfin de déterminer le paramètre de mouillabilité ω pour chaque silice selon l'équation suivante :

$$\omega = \frac{\gamma_{PLA/silice} - \gamma_{PA11/silice}}{\gamma_{PLA/PA11}} \quad (23)$$

En reprenant les valeurs du Tableau 23, pour la silice Aerosil R805, hydrophobe, une valeur $\omega = -0,38$ a été obtenue. Cela signifie qu'elle devrait se situer à l'interface du mélange. En revanche, la silice A200 hydrophile se localiserait exclusivement dans la matrice PLA, puisqu'une valeur $\omega = -6,00$ a été calculée.

Cependant, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, les prédictions obtenues par le paramètre de mouillabilité sont à prendre avec précaution.

Ainsi, en prenant les valeurs de tension de surface des polymères mesurées à 200°C par Heshmati et al. [152], on obtient $\omega_{A200} = 0,63$ et $\omega_{R805} = -1,04$, ce qui localiserait les deux silices étudiées plutôt à l'interface ($-1 < \omega < 1$).

Enfin, rappelons que ces localisations finales théoriques ne sont valables que si l'équilibre thermodynamique du système a été atteint [6]. Or, comme cela a été explicité dans la partie III.3. du Chapitre 1, plusieurs autres facteurs, notamment d'ordre cinétique sont à prendre en compte pour expliquer la localisation finale d'une nanoparticule, tel que les conditions de procédé, l'ordre d'incorporation, le rapport de viscosité entre phase dispersée et matrice. C'est pourquoi il sera également nécessaire de s'intéresser à la rhéologie du système, afin de mieux élucider les changements induits par les nanoparticules de silice vis-à-vis des interactions qu'elles créent avec les polymères.

II.2. Localisation expérimentale des nanoparticules et morphologies obtenues

La localisation finale des nanoparticules de silice étudiées a été déterminée expérimentalement, en premier lieu à partir de coupes transversales des joncs obtenus à la sortie du procédé d'extrusion bi-vis.

D'un point de vue global, on peut tout d'abord noter qu'en comparaison du mélange d'étude PLA80, le diamètre des nodules de PA11 semble modifié par l'ajout des silices, aussi bien avec la silice A200 qu'avec la silice R805 (cf. Figure 61). À plus fort grossissement, il est possible de distinguer des nanoparticules de silice A200 dispersées dans les nodules de PA11 mais également de manière plus limitée dans le PLA (cf. flèches Figure 61 c,e). En revanche, en ce qui concerne les nanoparticules de silice R805, on peut voir clairement qu'elles sont présentes de manière protubérante à l'interface entre le PLA et le PA11 (cf. Figure 61 d,f). Des observations réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) de ces mêmes nanocomposites confirment la localisation des silices constatée au MEB (cf. Figure 62).

Nous pouvons donc constater que la prédiction faite avec le paramètre de mouillabilité s'avère exacte en ce qui concerne la localisation de la silice R805 à l'interface. En revanche, nous observons que la silice A200 est quasi exclusivement présente dans la phase PA11, alors que le paramètre de mouillabilité prédisait qu'elle se situerait plutôt dans la matrice PLA (avec nos valeurs d'énergie de surface au Tableau 21), voire à l'interface si l'on considère $13,05 > \gamma_{\text{PLA/PA11}} > 0,9 \text{ mJ/m}^2$ d'après la littérature. À ce stade, différents facteurs peuvent être avancés pour expliquer cette différence, notamment l'écart de viscosité entre la matrice et la phase dispersée.

Certains auteurs montrent qu'une nanoparticule se localisera plus facilement dans la phase de viscosité plus faible [243], alors que d'autres montrent le contraire, tels que Plattier et al. [284]. Ils ont montré qu'une nanoparticule pouvait se localiser dans la phase la plus visqueuse d'un mélange de polymère sous l'effet des forces hydrodynamiques engendrées, même si ce n'est pas avec cette phase qu'elle a la meilleure affinité. Dans cette étude, les auteurs ont fait varier le ratio de viscosité d'un mélange PP/PCL 60/40 m/m chargé avec des particules de noir de carbone (CB) entre 0,06 et 14,7. Après avoir ajouté les particules de CB dans les deux polymères fondus, il a ainsi été constaté que pour un ratio de viscosité proche de 1, les particules de CB sont localisées à l'interface du mélange. Pour les autres valeurs du ratio de viscosité, les particules de CB se localisent dans la phase de plus forte viscosité, quelle que soit sa nature chimique (PP ou PCL). En effet, dans le mélange à l'état fondu, la phase de plus forte viscosité va créer le plus de force hydrodynamique sur la particule par rapport à l'autre phase moins visqueuse, ce qui la contraint davantage et emprisonne la particule dans cette phase.

Dans notre cas, la silice A200 ayant été introduite en même temps que le PLA et le PA11, nous pouvons penser qu'elle va subir le plus de contraintes dans la phase PA11 de plus forte viscosité ($\eta^*_{PA11} > \eta^*_{PLA}$, cf. §1.3.) et rester piégée dans cette phase. Nous pouvons également penser que l'ajout de silice va modifier la viscosité des polymères pris isolément, ce qui pourrait impacter la localisation finale.

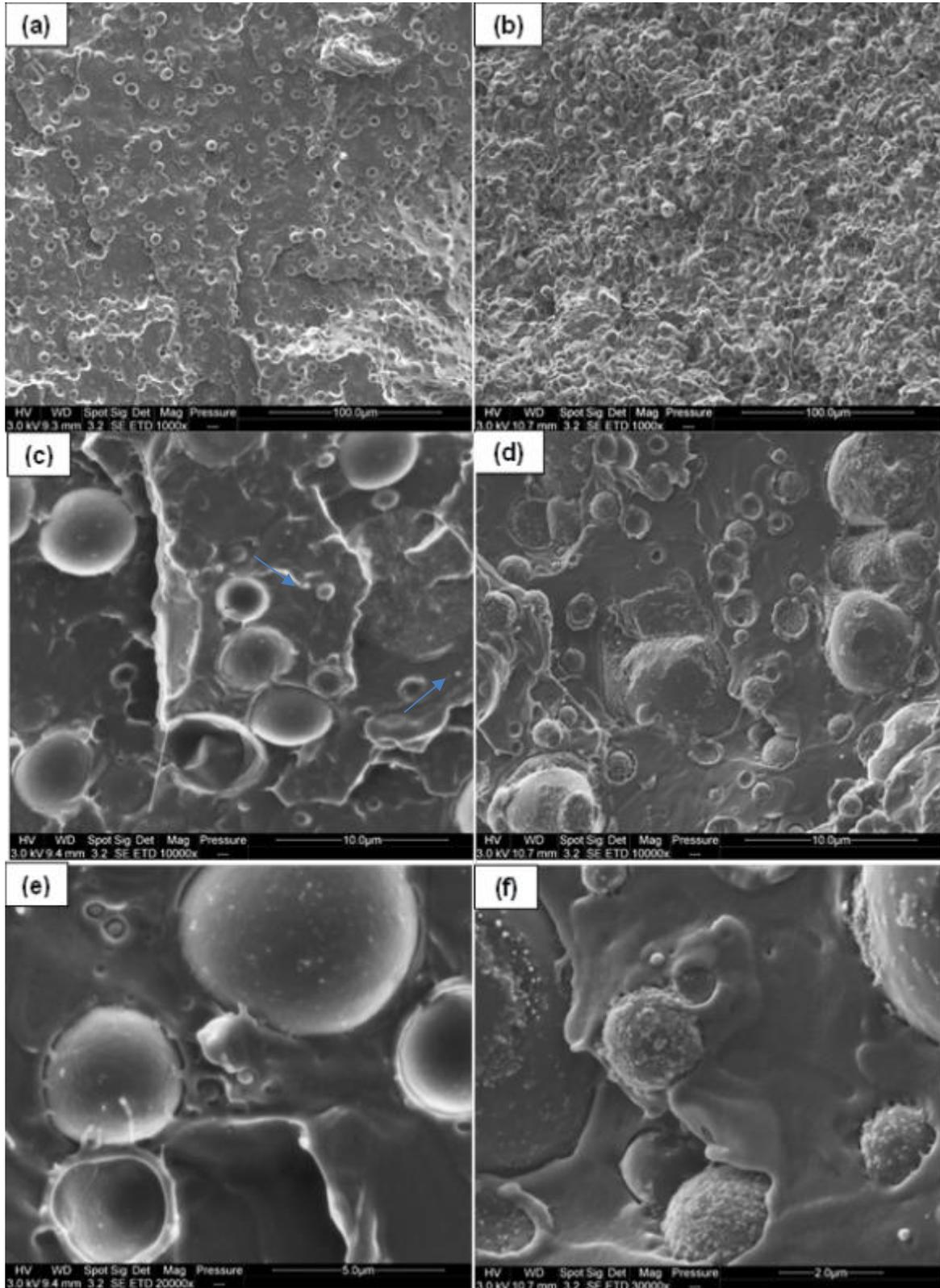


Figure 61 : Observations MEB des nanocomposites PLA80-Si5 (a, c, e) et PLA80-SiR5 (b, d, f)

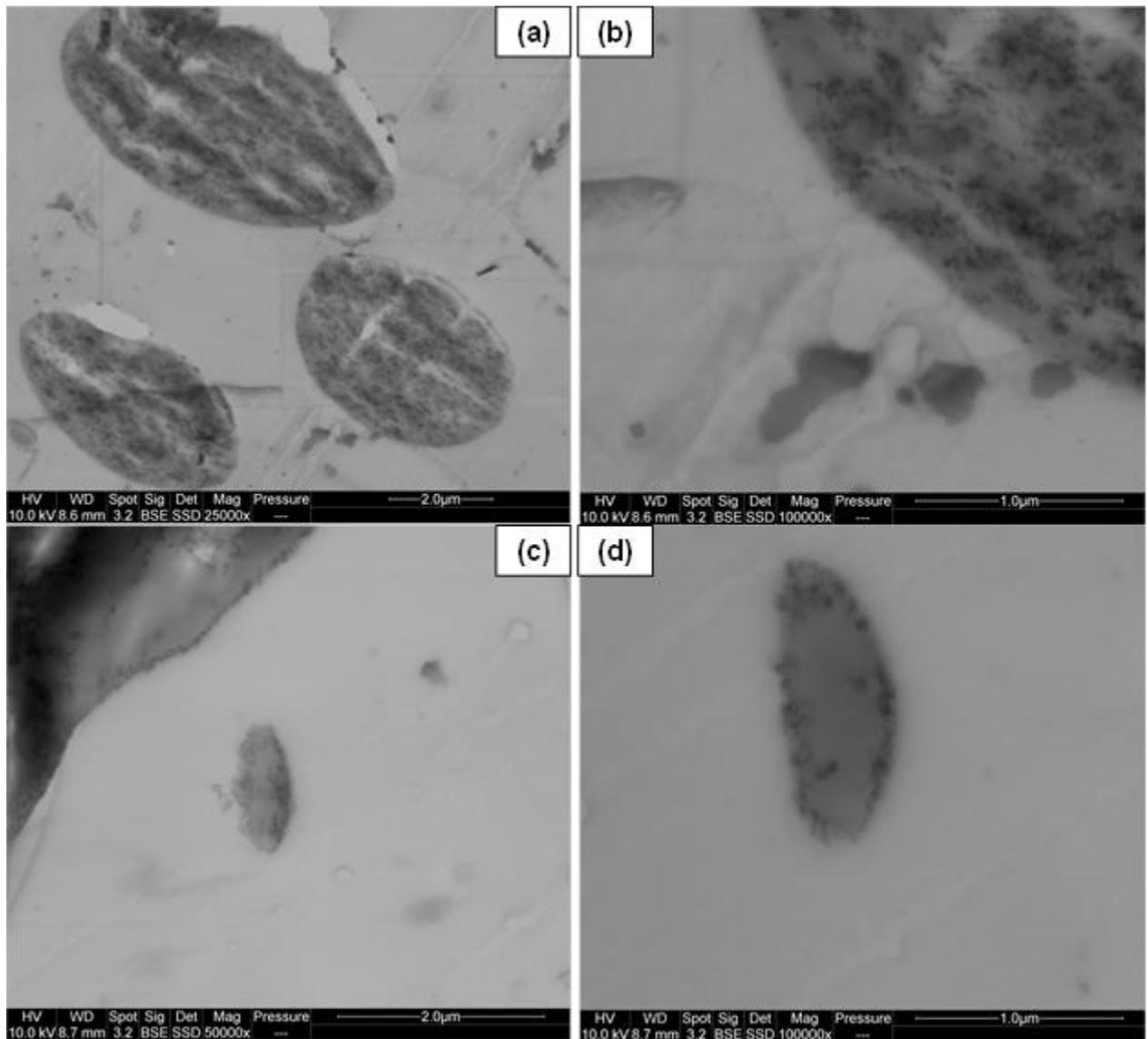


Figure 62 : Observations MET des nanocomposites PLA80-Si5 (a, b) et PLA80-SiR5 (c, d)

Enfin, pour vérifier la morphologie sphérique des phases dispersées de PA11, une observation des joncs en coupe longitudinale (obtenue par cryofracture à 45°) a été réalisée (cf. Figure 63). La Figure 63 b révèle sans ambiguïté que le nanocomposite PLA80-Si5 comporte des phases allongées de PA11, dans lesquelles se situent les nanoparticules de silice A200. En présence de silice R805, les nodules de PA11 sont également allongés mais une observation des nodules extraits est nécessaire pour confirmer l'image de la Figure 63 c.

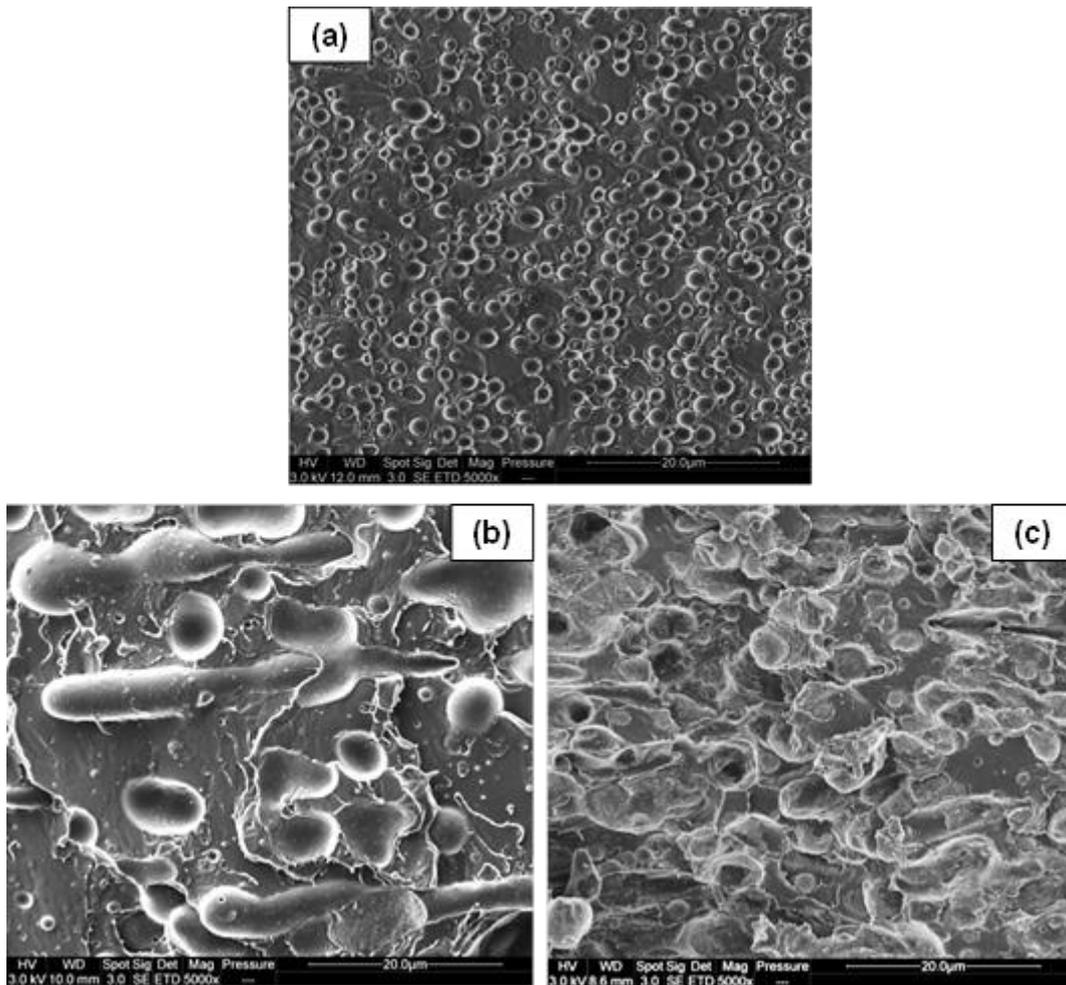


Figure 63 : Observations MEB en coupe longitudinale des mélanges PLA80 (a), PLA80-Si5 (b) et PLA80-SiR5 (c)

Afin d'évaluer l'évolution du diamètre des nodules de PA11 par l'ajout des silices, les courbes de distribution de taille des nodules de PA11 extraits des deux nanocomposites ainsi que les diamètres moyens associés ont été déterminés par granulométrie laser (cf. Figure 64 et Tableau 24).

En comparaison du mélange pur PLA80 caractérisé par une distribution de taille monomodale, on note que les nodules extraits des nanocomposites avec silice présentent une distribution de taille très large, comprise entre 3 et 100 µm pour le PLA80-Si5 et entre 0,4 et 50 µm pour le PLA80-SiR5, comportant plusieurs modes ou maxima. Nous avons déterminé un diamètre moyen en nombre de 1,61 µm pour le mélange PLA80, ce qui est légèrement plus élevé que ceux recensés dans la littérature compris entre 1 et 1,5 µm. Cet écart est probablement dû à la technique de mesure, différente de la nôtre, qui est de l'analyse d'image dans la littérature. Nous pouvons noter qu'en comparaison du mélange pur PLA80, l'ajout de silice R805 conduit à une augmentation du diamètre moyen en volume des nodules de PA11, liée à une plus grande dispersité en taille de ceux-ci (présence de quelques gros nodules). La baisse du diamètre moyen en nombre pourrait être attribuée à l'effet compatibilisant de cette silice, localisée à l'interface.

À l'inverse, l'ajout de la silice A200 fait largement augmenter le diamètre moyen en volume ou en nombre des nodules de PA11. En ce qui concerne l'échantillon PLA80-Si5, les valeurs très élevées des diamètres mesurés seront discutés par la suite.

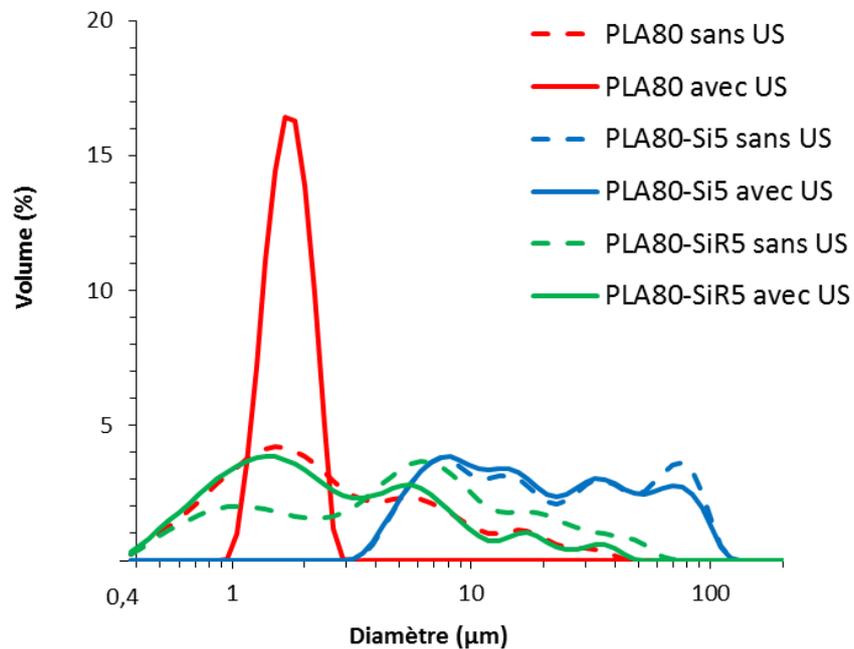


Figure 64 : Courbe de distribution de taille des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80, PLA80-Si5 et PLA80-SiR5 (US = Ultrasons)

Tableau 24 : Diamètres médian et moyen des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80, PLA80-Si5 et PLA80-SiR5

Mélange	Diamètre médian en volume d_m (µm)	Diamètre moyen en volume d_v (µm)	Diamètre moyen en nombre d_n^* (µm)
PLA80	1,80	1,82	1,61
PLA80-Si5	18,27	29,79	6,56
PLA80-SiR5	2,28	4,99	0,75

* Les diamètres moyens en nombre ont été obtenus via l'hypothèse de la sphère équivalente

De sorte à valider l'existence des phases allongées de PA11, et pour mieux comprendre l'origine des microstructures des échantillons PLA80-Si5 et PLA80-SiR5, les nodules de PA11 ont été observés par MEB après extraction sélective de la matrice PLA dans du chloroforme (cf. Figure 65). Bien que le même protocole ait été suivi lors de cette opération pour les nanocomposites PLA80-Si5 et PLA80-SiR5, il nous a été impossible de séparer correctement de manière bien isolée tous les nodules issus de ces deux matériaux, laissant ainsi apparaître des « agglomérats ». Une différence quant à l'allure et à la taille des nodules extraits entre ces deux matériaux est néanmoins observée.

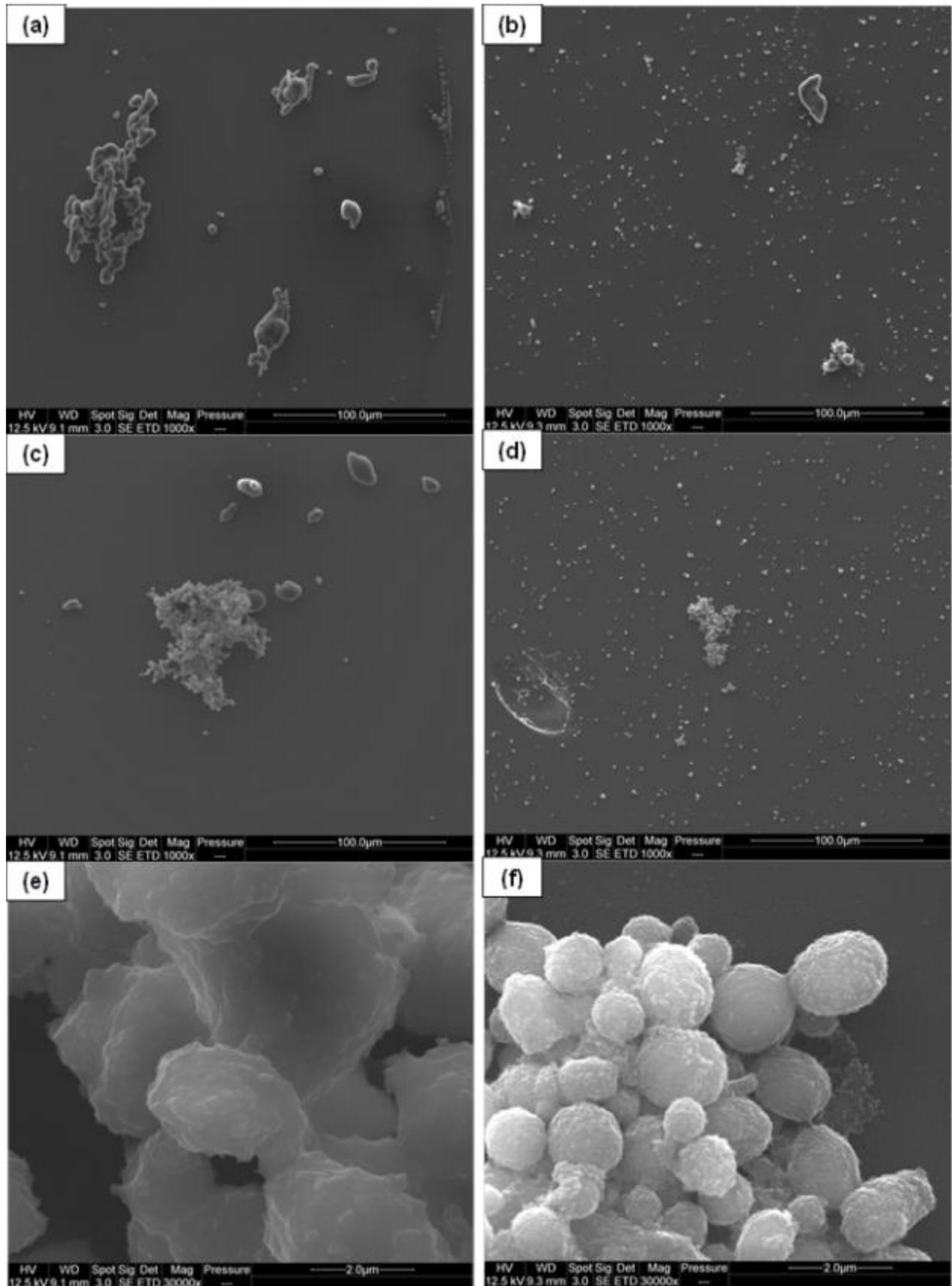


Figure 65 : Observations MEB des nodules de PA11 après extraction de la matrice PLA des nanocomposites PLA80-Si5 (a, c, e) et PLA80-SiR5 (b, d, f)

Pour le PLA80-Si5, les entités obtenues consistent en l'agglomération de nodules sphériques ou allongés, qui paraissent comme englués dans de la matrice PLA les recouvrant, non éliminée malgré les trois cycles de centrifugation et les ultrasons appliqués (cf. Figure 65 c, e). La taille de ces agglomérats est très variable, pouvant atteindre les 100 μm pour les plus importants. Les nodules qui ont pu être isolés ont des formes variées aussi bien sphériques qu'allongées ou difformes.

Concernant les nodules de PA11 issus du mélange PLA80-SiR5, on peut noter qu'ils sont très majoritairement isolés et de taille bien plus faible que ceux extraits du PLA80-Si5. Néanmoins, tout comme pour le PLA80-Si5, ils se regroupent parfois en de petits agglomérats mais conservent généralement leur forme sphérique initiale (cf. Figure 65 d). À fort grossissement, on peut bien observer que la surface des nodules n'a pas un aspect lisse, mais plutôt granuleux (cf. Figure 65 f). Cela correspond à la présence des nanoparticules de silice R805, dont la concentration est si importante qu'elles saturant la surface des nodules et sont parfois visibles sur le support d'observation (lamelle de verre).

Les micrographies de la Figure 65 sont donc en accord avec les courbes granulométriques (cf. Figure 64), où nous avons pu constater la grande dispersion de taille des nodules extraits. Le caractère multimodal reflète ainsi l'hétérogénéité de la morphologie et l'existence de différentes populations, fruit de l'agglomération, de la coalescence ou de l'allongement de nodules.

Ces résultats présentent des similitudes avec ceux obtenus par Jalali et al. [285] et Zou et al. [286]. Jalali et al. ont montré que la dispersion de nanoparticules de silice (sphérique de 100 nm) à l'interface d'un mélange PLA/PBAT (de faible tension interfaciale) a tendance à étendre le domaine de co-continuité. En effet, au cours du procédé, lorsque les silices rejoignent l'interface, elles stabilisent les phases dispersées de PBAT, déjà allongées du fait de la faible tension interfaciale (qui ralentit leur relaxation). La co-continuité peut donc être atteinte même pour de faibles taux de silice (3% m dans leur cas). Zou et al. [286] ou avant eux Velankar et al. [287]–[289] ont travaillé sur le phénomène de « *bridging* », induit par la présence de nanoparticules à l'interface entre deux phases viscoélastiques. Cette première approche a permis de définir le concept de '*bijels*', défini par Bai et al. [290] ou avant eux Cates et al. [291] comme une nouvelle classe de matériaux constitués de deux phases bicontinues maintenues par une particule rigide à l'interface, faisant le lien entre les deux phases continues.

Ainsi, dans le cas du mélange PLA/PA11, pour lequel la tension interfaciale est faible (même si les résultats de la littérature sont très dispersés), l'allongement des domaines de PA11 est facilité. Dans le cas de la silice A200, nous avons vu qu'elle se localisait principalement dans les phases dispersées de PA11. Dans ce cas, on peut penser que la structuration particulière observée provient de la stabilisation des phases allongées de PA11 par une augmentation brusque et importante de leur viscosité, grâce à la présence de silice A200.

Lorsque la silice R805 est ajoutée, elle se localise à l'interface et un amas de nanoparticules (car ce sont des silices pyrogénées) peut faire le lien entre deux phases dispersées de PA11, de la même manière que ce qui est décrit dans les publications de Zou et al. [286] ou Velankar et al. [287]–[289]. Plusieurs nodules de PA11 peuvent ainsi être liés par un même amas de silices R805.

De plus, la présence de nanoparticules exclusivement dans l'une des phases, matrice [292] ou phase dispersée [197], d'un mélange de polymères va en augmenter la viscosité et modifier nettement la valeur du ratio de viscosité η tout en changeant l'élasticité de ces phases. Cela modifie de ce fait l'équilibre coalescence/rupture des gouttes.

Nous reviendrons sur ces phénomènes dans la partie suivante, traitant de la rhéologie des nanocomposites à base de silice.

II.3. Comportement rhéologique des nanocomposites

II.3.1. Rhéométrie en cisaillement oscillatoire

II.3.1.1. Polymères purs et avec silices

Afin d'apprécier les interactions qu'entretiennent chaque silice avec chaque polymère, l'étude des caractéristiques morphologiques et rhéologiques de nanocomposites PLA/silice et PA11/silice a été entreprise. Des coupes transversales de ces matériaux ont été observées au MEB (cf. Annexe 2). Celles-ci nous montrent que les silices A200 et R805 sont bien dispersées dans les matrices PLA ou PA11. On peut tout de même noter dans le PA11 la présence de quelques agglomérats (réunion de quelques agrégats) un peu plus gros que 200 nm de diamètre, en particulier avec la silice R805.

Préalablement aux essais de balayage en fréquence exposés dans cette partie, des essais de vieillissement et de linéarité ont été réalisés, afin de déterminer respectivement la stabilité thermique et le domaine viscoélastique linéaire des matériaux étudiés (cf. Chapitre 2, §III.3.1., p.118-120). Lors des essais de vieillissement (cf. Figure 66), la viscosité du PLA a tendance à diminuer alors que celle du PA11 commence par diminuer puis augmente. Cela s'explique par la différence entre les modes de dégradation thermique de ces deux polymères, et les évolutions de la masse molaire conséquentes. Sous l'effet de la chaleur, le PLA va se dégrader selon un mécanisme de scission des chaînes, qui va créer des chaînes de plus faibles masses molaires et qui auront de ce fait une viscosité plus faible. Dans le cas du PA11, de la scission de chaînes aura lieu dans les premiers instants d'exposition, mais très rapidement, c'est un mécanisme de post-condensation qui prend le dessus [101]. Ce mécanisme va créer de nouvelles liaisons entre les chaînes de PA11, qui vont s'allonger et donc augmenter leur masse molaire [102].

Au vu des standards habituellement utilisés en rhéologie, le PA11 et le PLA sortent de la zone de tolérance (que nous avons fixée à 5% de variation) dès 35 et 26 min, respectivement.

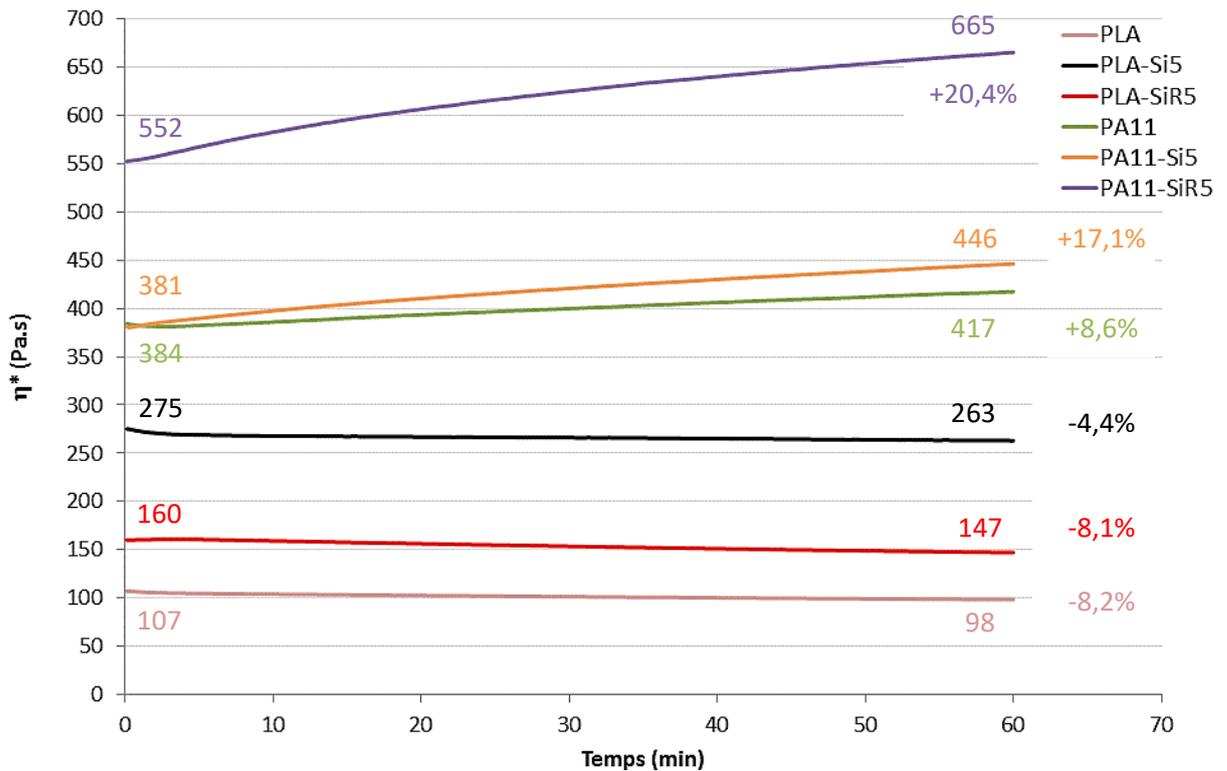


Figure 66 : Essais de vieillissement des polymères purs et des nanocomposites à base de silice
(Le nombre indiqué en bout de courbe représente l'écart au bout de 60 min par rapport à la viscosité initiale.)

Avec 5% de silices dispersées dans le PLA, ce dernier voit également sa viscosité diminuer avec le temps, mais à plus faible allure en présence de silice A200. En effet, la viscosité en fin d'essai (60 min) pour le PLA-SiR5 a chuté d'environ 8% de façon similaire à celle du PLA, alors qu'elle n'a diminuée que de 4,4% pour le PLA-Si5. Hao et al. ont fait une observation similaire, en suivant l'évolution de G' au cours du temps pour un nanocomposite PLA + 2,8% vol de silice Aerosil 300 [199]. Ce nanocomposite restait stable dans la zone de tolérance durant 9000 s (150 min), alors que pour le PLA pur, cette durée de stabilité thermique n'était que de 5000 s (83 min). Cela montre que la silice A200 est un stabilisant thermique du PLA.

La viscosité des deux PA11 avec 5% de silice A200 ou R805 augmente tout au long de l'essai de vieillissement, comme le PA11 seul, mais de manière bien plus importante que ce dernier. En fin d'essai, alors que la viscosité du PA11 seul a augmenté de 8,6%, la hausse de viscosité du PA11-Si5 et celle du PA11-SiR5 sont de 17,1% et 20,4% respectivement. Ces hausses sortent très largement de la zone de tolérance des 5% de variation que nous avons fixée.

Les courbes de balayage en déformation sont intéressantes, car elles renseignent sur l'effet de l'ajout de silice dans chaque matrice polymère relatif à la linéarité. Alors que le PLA et le PA11 restent dans leur domaine linéaire sur toute la gamme de déformation appliquée (entre 0,1 et 50%), il n'en est pas de même pour les polymères chargés (cf. Figure 67).

En effet, la viscosité des nanocomposites commence à diminuer à partir de 5% de déformation (voir flèche rouge pointillée Figure 67). Cela peut s'expliquer par l'effet Payne, défini comme la baisse du module avec l'augmentation du taux de déformation lié à la destruction du réseau d'agglomérats [293].

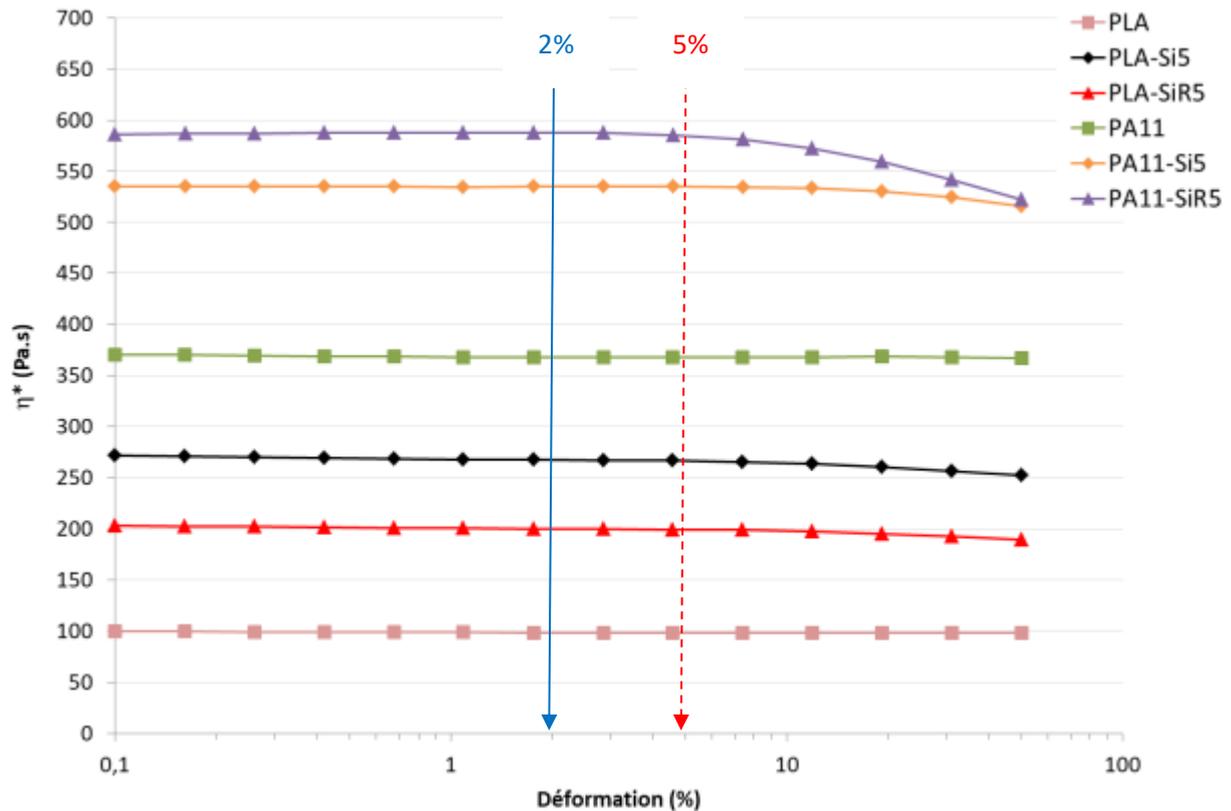


Figure 67 : Essais de linéarité des polymères purs et des nanocomposites à base de silice

La Figure 68 expose l'évolution de la viscosité et des modules complexes en fonction de la fréquence de sollicitation pour ces nanocomposites. La comparaison avec les polymères purs montre que l'ajout de silice augmente la viscosité y compris à haute fréquence (> 10 rad/s), surtout avec la silice A200 dans le PLA. Nous avons vérifié par ATG sous azote le taux de silice dans chaque échantillon en analysant le canal entre deux pastilles réalisées par mini-presse. Les taux sont équivalents pour chacune des 4 formulations.

Cette augmentation à haute fréquence est plus marquée pour le PLA-Si5 que pour le PLA-SiR5. Cet écart est peut être lié à un état de dispersion des silices différent entre l'A200 et la R805 dans le PLA. En effet, il est connu que la taille des nanoobjets dispersés dans une matrice polymère a une influence sur la courbe de viscosité [294].

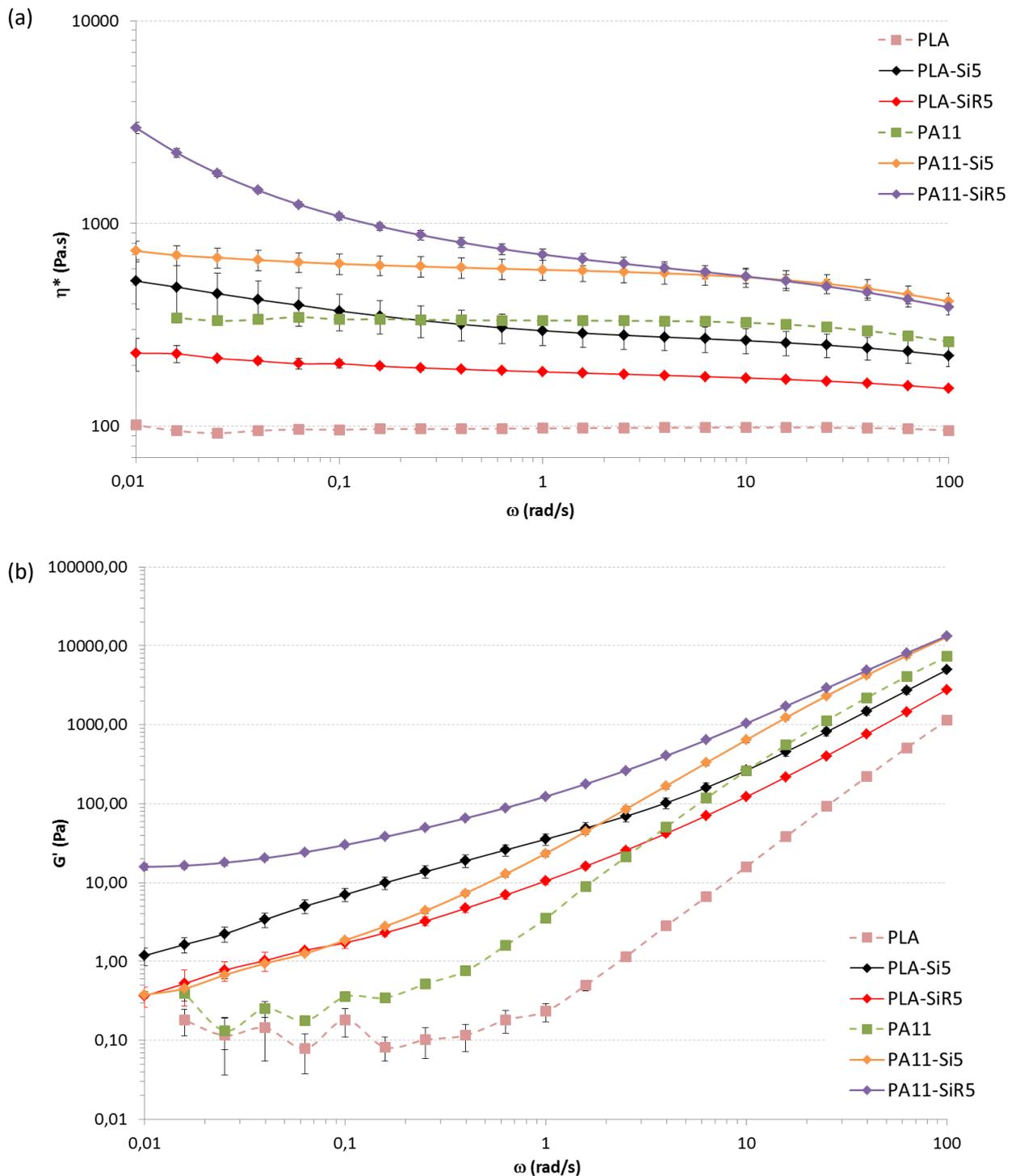


Figure 68 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) des polymères purs et des nanocomposites à base de silice

À basse fréquence, le comportement n'est pas le même pour les 4 échantillons. En effet, alors que le PA11-Si5 et le PLA-SiR5 semblent garder un comportement newtonien, le PLA-Si5 et le PA11-SiR5 voient leur viscosité augmenter à basse fréquence.

Classiquement observé dans la littérature [199], [204], [241], [295], cet effet peut être attribué à des affinités préférentielles de chaque silice avec chaque polymère ou à leur état de dispersion. Dans le cas du PA11-SiR5, la plus forte pente observée à basse fréquence pourrait s'expliquer par la formation d'un réseau percolé lié à une grande affinité des nanoparticules de silice R805 entre elles et avec le PA11. L'argument d'une meilleure dispersion entraînant cette hausse de la viscosité à basse fréquence ne tient pas puisque nous avons vu que cet échantillon présente des agglomérats de silices. Ce réseau constitué de nanoparticules de silice R805 consoliderait le matériau par les interactions interparticulaires, lui conférant un comportement de type solide. Pour rappel, le seuil de percolation de la silice a été évalué entre 1 et 3,3 %vol, soit entre 2,2 et 7,6%_m, selon la nature de la matrice polymère en jeu [200]–[202]. Le plateau de G' observé à basse fréquence va également dans le sens de cette interprétation (cf. Figure 68 b). Il faut toutefois rappeler que cette formulation PA11-SiR5 présente un vieillissement important au cours de l'essai puisque nous avons vu que la viscosité pouvait augmenter de 20%.

II.3.1.2. Mélanges de polymères avec silices

L'étude de la linéarité des courbes en déformation pour les mélanges avec silice montre des comportements très différents entre la silice hydrophobe R805 et la silice hydrophile A200 (cf. Figure 69).

En effet, la zone de linéarité de l'échantillon PLA80-SiR5 est réduite, puisque la viscosité complexe chute dès 1% alors qu'elle se maintient jusqu'à 5% pour PLA80-Si5. Au vu de ce qui a été présenté dans le paragraphe précédent, l'affinité de la silice R805 avec le PA11 laisse penser qu'un réseau se forme dans le mélange. Pour information, les courbes de stabilité thermique sont visibles à l'Annexe 3.

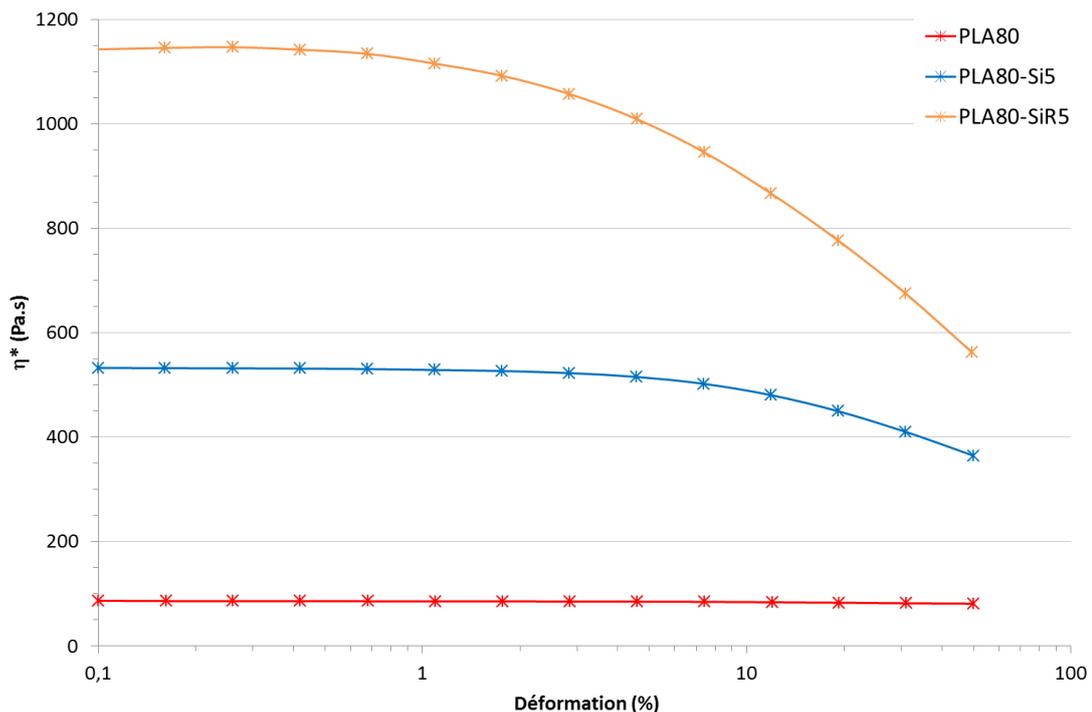


Figure 69 : Essais de linéarité des mélanges nanocomposites étudiés

Dans les mélanges avec silice, on observe une forte augmentation de la viscosité complexe par rapport au mélange vierge, et ce, sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée (cf. Figure 70 a). Les mélanges comprenant des silices présentent ainsi un comportement rhéofluidifiant très marqué en comparaison du mélange pur PLA80, le mélange PLA80-SiR5 affichant une viscosité plus importante que celle du mélange PLA80-Si5. L'apparition sur les courbes du module de conservation de la Figure 70 b d'un plateau aux basses fréquences pour les mélanges chargés de silice est caractéristique d'un comportement de type solide. Cela vient appuyer l'hypothèse d'un réseau formé par les nanoparticules de silice au comportement solide, qui constitue encore une fois une piste d'explication.

Le fait que la viscosité complexe du PLA80-SiR5 est plus importante que celle du PLA80-Si5 est cohérent avec les microstructures observées aux Figures 61 et 65.

En effet, du fait de leur localisation favorable à l'interface PLA/PA11, autrement dit en surface des nodules de PA11, et grâce à leur aspect fractal, les nanoparticules de silice R805 peuvent aisément former des ponts entre les phases dispersées de PA11 (phénomène de « *bridging* ») comme le montre la Figure 71, tirée de l'article de Zhou et al. Cette morphologie entraîne la formation d'un réseau solide identifié en rhéologie par la formation d'un plateau de G' à basse fréquence (cf. Figure 70) et une viscosité η^* fortement augmentée.

En revanche, dans le mélange PLA80-Si5, la localisation préférentielle des nanoparticules de silice dans le PA11 ne permet pas la formation d'un réseau aussi élastique. L'allure des courbes de G' et η^* est proche de celle du PLA80-SiR5 (un réseau se forme grâce à la formation d'une morphologie quasi co-continue), mais ce réseau n'est pas aussi rigide puisque les courbes restent en-dessous de celles du PLA80-SiR5

Afin de conforter l'hypothèse de formation d'un réseau solide, il nous faut caractériser la morphologie des pastilles.

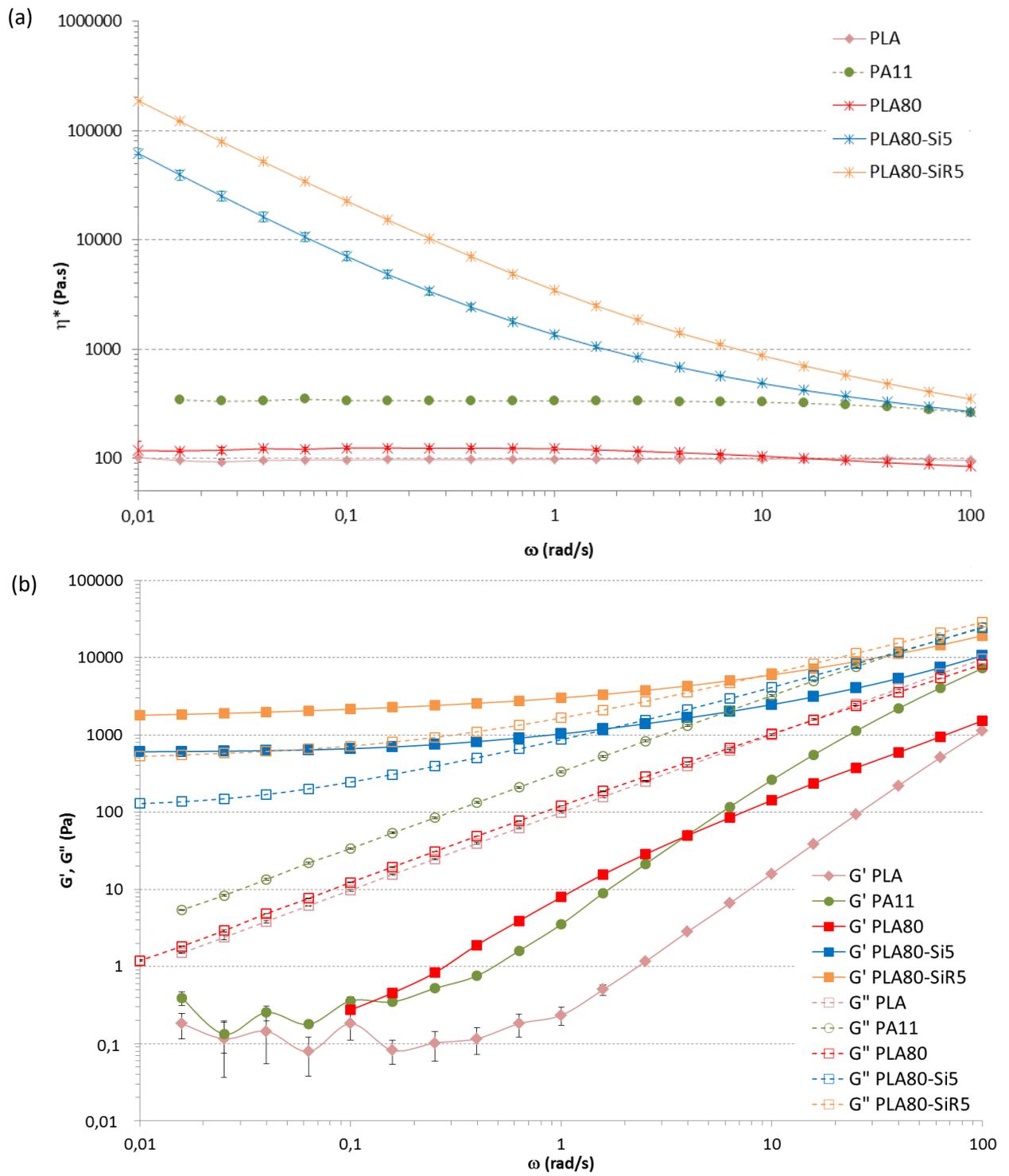


Figure 70 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) des polymères purs et des mélanges nanocomposites étudiés

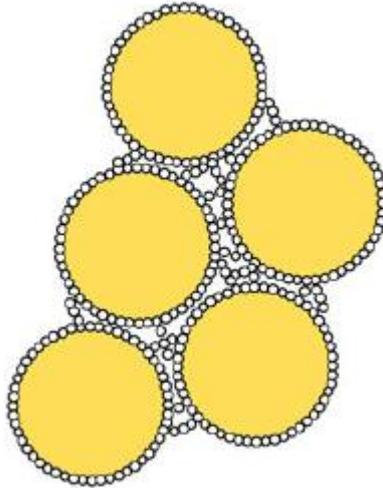


Figure 71 : Schéma du phénomène de « bridging » de nanoparticules de silice observé par Zhou et al. [286]

II.3.2. Observations MEB après l'essai de rhéologie (balayage en fréquence)

Les pastilles des essais de rhéologie présentés ci-dessus ont été récupérées en fin de balayage en fréquence et cryofracturées pour être observées par MEB (cf. Figure 73).

Au préalable, nous avons examiné la morphologie des pastilles injectées. Les clichés de la Figure 72 mettent en évidence deux zones distinctes dans la pastille du mélange PLA80 : au centre de la pastille (cœur encadré en rouge), les nodules de PA11 sont sphériques (cf. Figure 72 b), tandis que près de la surface (peau encadrée en vert) les nodules de PA11 sont sphériques ou pour une bonne partie allongés (cf. Figure 72 c). L'allongement des phases dispersées dans la peau de la pastille, non présent initialement dans le jonc extrudé, s'explique par le fait que les cisaillements subis pendant le procédé d'injection sont bien plus importants que pendant l'extrusion, comme a pu l'observer Parpaite [296]. De tels phénomènes sont aussi observés dans les pastilles des mélanges PLA80-Si5 et PLA80-SiR5.

De plus, par rapport aux joncs extrudés, aucune différence n'est à observer en ce qui concerne la localisation des nanoparticules de silice dans chacun des mélanges étudiés, le cisaillement imposé par l'injection n'ayant pas perturbé cette caractéristique morphologique.

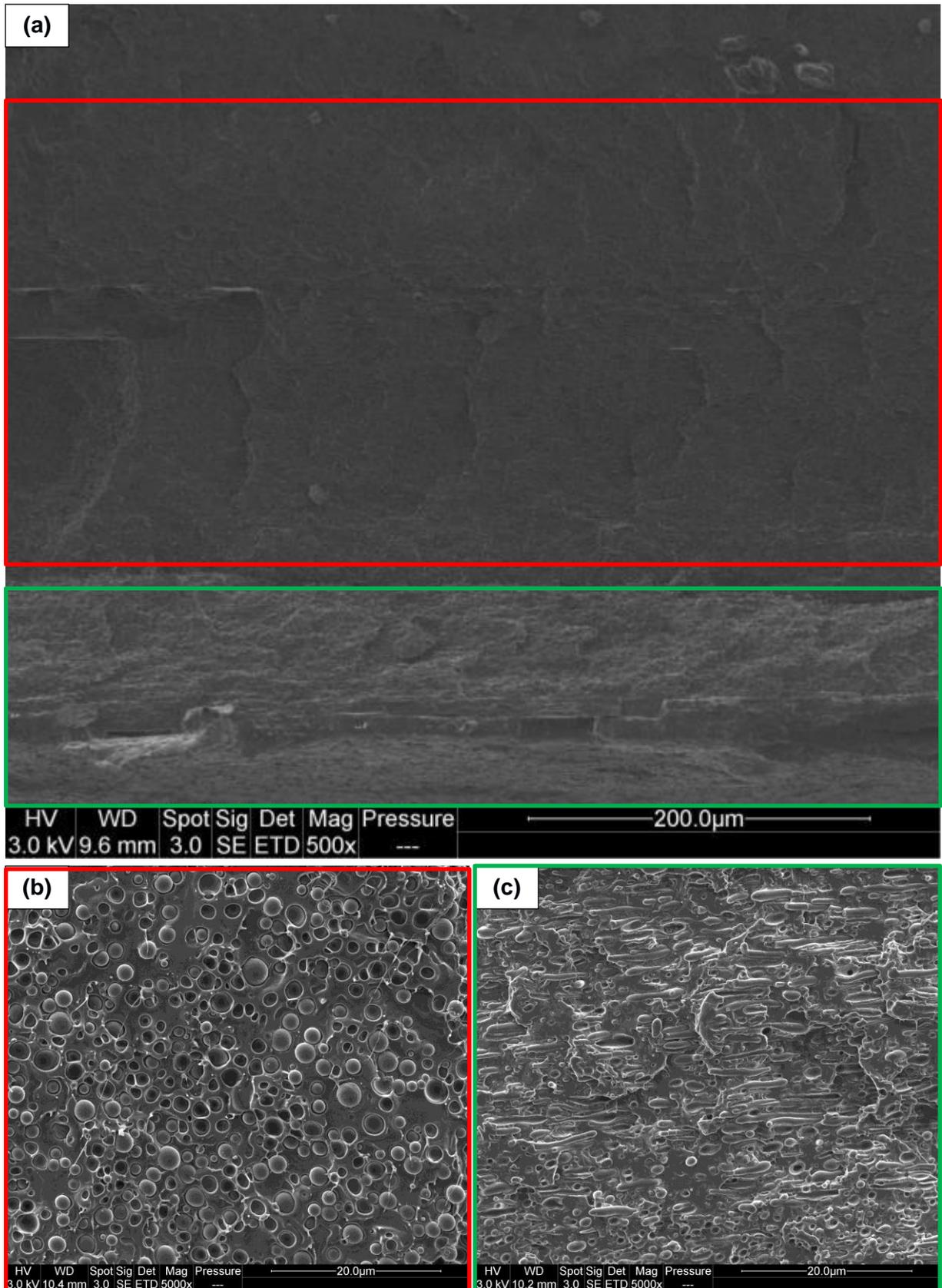


Figure 72 : Clichés MEB d'une pastille fracturée du mélange PLA80 (a) vue d'ensemble dans la moitié de l'épaisseur, (b) zoom dans le cœur et (c) zoom dans la peau

La Figure 73 compare la morphologie au cœur de la pastille avant et après le balayage en fréquence des mélanges étudiés.

On peut tout d'abord noter que la morphologie du mélange PLA80 reste inchangée après l'essai de balayage en fréquence. Cela permet de défendre l'idée que l'interaction entre les deux phases polymères est grande, la tension interfaciale faible et donc la coalescence rendue difficile. En revanche, de nettes évolutions sont à constater pour les mélanges nanocomposites. En effet, concernant le PLA80-Si5, on observe qu'initialement les phases dispersées de PA11 sont plutôt allongées et difformes, tendant vers une morphologie co-continue. Après l'essai de balayage en fréquence, même s'il reste quelques phases dispersées de PA11 sphériques et de diamètre variable, le système semble avoir atteint la co-continuité.

Dans le cas du mélange PLA80-SiR5, les nodules de PA11, initialement sphériques de faible diamètre ($\approx 2 \mu\text{m}$), restent sphériques après essai, mais de plus grande taille parfois (cf. Figure 73 f en bas à droite). Dans certaines zones du cœur, mais également fréquemment dans la peau, de la pastille, les nanoparticules de silice paraissent s'organiser dans une structure de réseau en périphérie des nodules de PA11, comme l'illustre la Figure 74, de manière similaire au schéma de la Figure 71.

Ces observations nous confirment que la création d'un réseau, formé de nanoparticules de silice R805 sans doute encore à la surface des nodules de PA11 qui se seraient déformés, est à même d'expliquer le comportement rhéologique du nanocomposite PLA80-SiR5, qui présente une hausse significative de η^* et un plateau de G' à basse fréquence. L'augmentation importante de η^* pour le mélange PLA80-Si5 s'expliquerait quant à elle, plutôt par la formation d'un réseau co-continu avec les nanoparticules de silice A200 réparties principalement dans les phases de PA11.

La formation de telles structures par l'ajout de nanoparticules de silice peut-elle conduire à une amélioration des propriétés mécaniques du mélange PLA80 ? C'est à cette question que nous allons maintenant nous intéresser, en évaluant les propriétés mécaniques en traction des mélanges nanocomposites à base de silice.

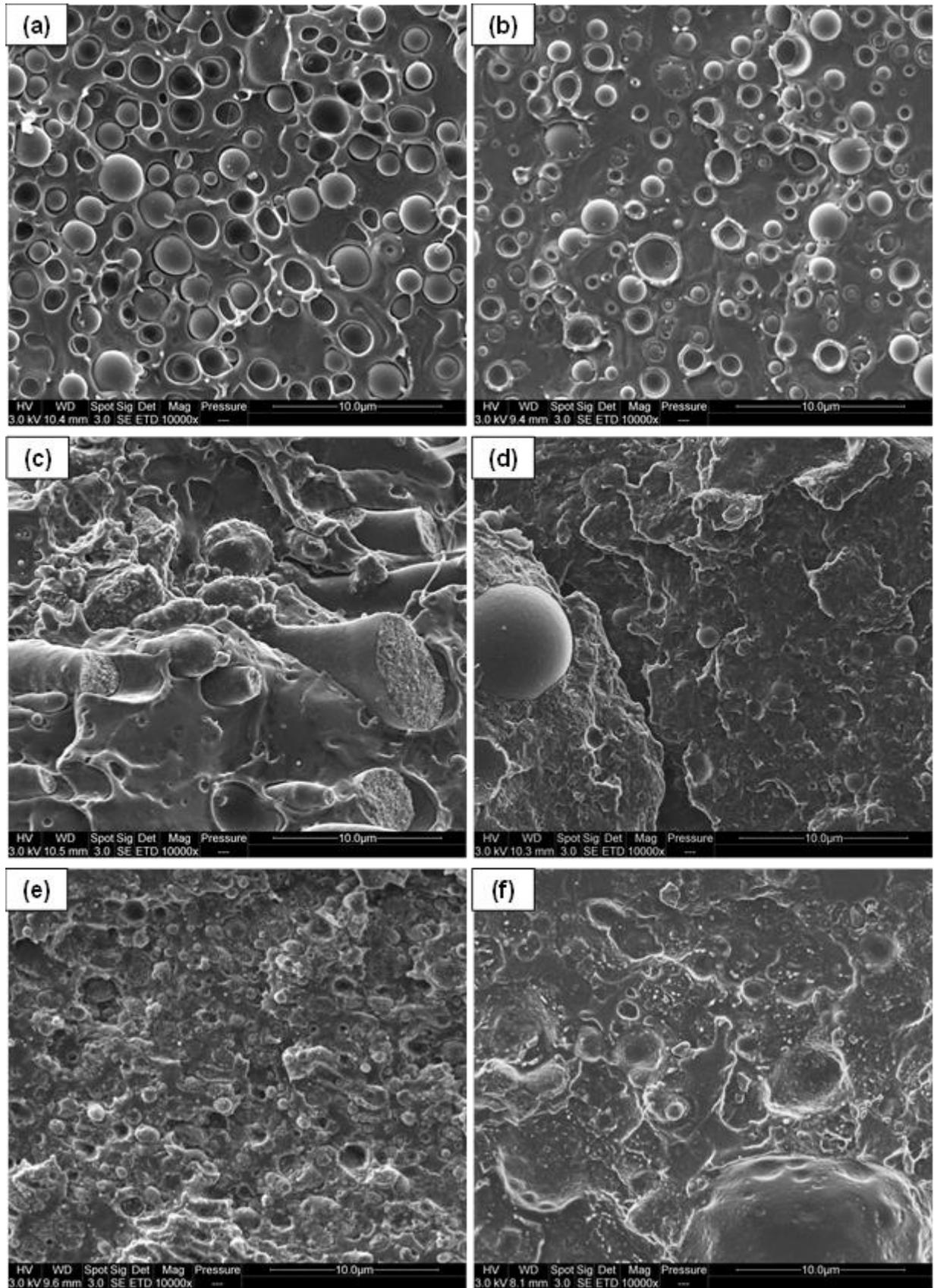


Figure 73 : Clichés MEB du cœur de pastilles fracturées avant (gauche) et après balayage en fréquence (droite) des mélanges étudiés PLA80 (a, b), PLA80-Si5 (c, d) et PLA80-Si5 (e, f)

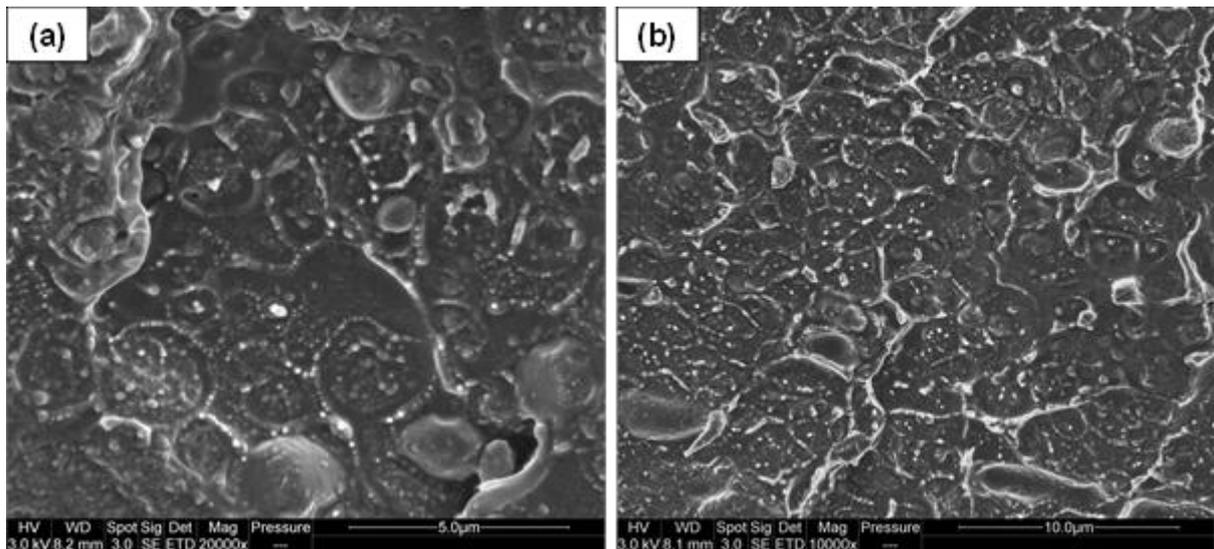


Figure 74 : Clichés MEB du cœur (a) et de la peau (b) d'une pastille fracturée du mélange PLA80-SiR5 après essai de balayage en fréquence

II.4. Propriétés mécaniques des nanocomposites

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 75, l'ajout de silice n'a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLA80. En effet, une contrainte et un allongement à la rupture inférieurs à ceux du mélange PLA80 ont été relevés. De manière surprenante, la silice étant reconnue pour ses capacités de renforcement, les modules d'Young des nanocomposites sont également inférieurs à celui du PLA80 (cf. Tableau 25).

De plus, il est nécessaire de signaler que d'importants écarts-types de plusieurs centaines de MPa ont été relevés sur les modules déterminés. Cela peut s'expliquer par l'appareillage de mise en forme des éprouvettes haltères ISO ½ testées, à savoir la mini-presse à injecter. En effet, la pression de maintien appliquée sur la matière fondue dans cette machine étant bien plus faible que celle d'une presse à injecter traditionnelle de grande dimension, les éprouvettes sont plus irrégulières (effet de « peau ») et moins bien « structurées » en interne. De plus, une fois les éprouvettes injectées, elles présentent une adhésion certaine au moule, les déformant légèrement, même si elles étaient aplanies en les mettant sous un poids une fois décollées du moule.

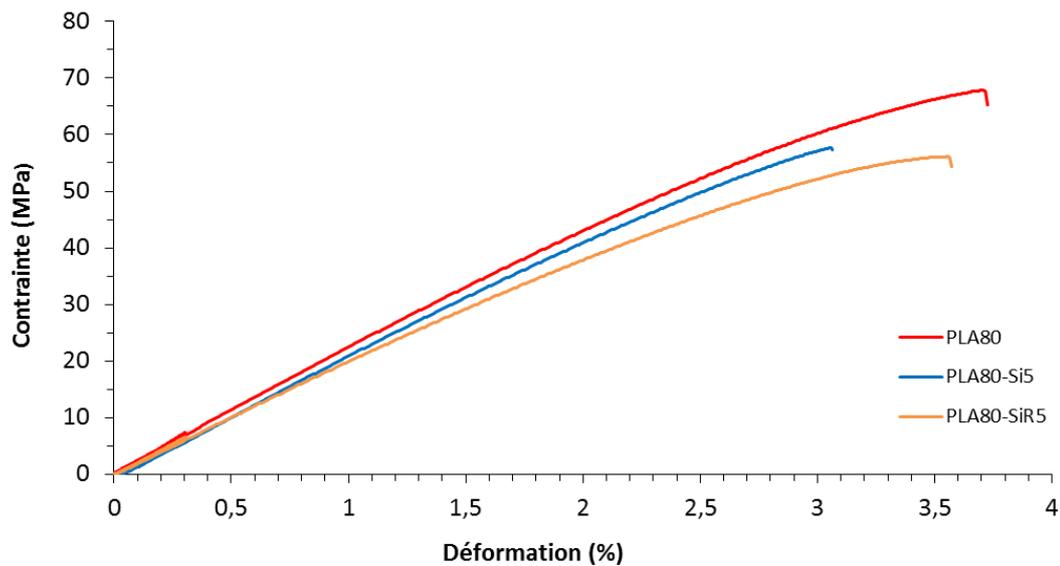


Figure 75 : Courbes de traction des mélanges nanocomposites étudiés

Tableau 25 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges nanocomposites étudiés

	E (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PLA80	2974 ± 359	66,6 ± 1,6	3,5 ± 0,2	64,6 ± 2,1	3,6 ± 0,2
PLA80-Si5	2467 ± 644	57,5 ± 1,3	3,1 ± 0,1	56,1 ± 1,5	3,1 ± 0,1
PLA80-SiR5	2335 ± 408	55,1 ± 2,8	3,4 ± 0,3	53,5 ± 2,4	3,5 ± 0,5

III. Évaluation du nombre capillaire

Comme évoqué dans le Chapitre 1, le nombre capillaire Ca représente l'équilibre entre les contraintes d'écoulement et la tension interfaciale. Ces deux facteurs gouvernent la morphologie de la phase dispersée dans un mélange de polymères, par le biais des phénomènes de rupture et de coalescence des gouttes. Maintenant que nous avons à notre disposition l'ensemble des éléments nécessaires au calcul de Ca , suite aux études morphologique et rhéologique du mélange PLA80, nous allons estimer dans ce paragraphe la valeur de Ca et de Ca_{crit} , et remonter à la valeur la plus probable de la tension interfaciale $\gamma_{PLA/PA11}$.

Différents modèles ont été développés par Taylor, Wu et Serpe [14], [15], [17], [18], chacun d'entre eux possédant leurs propres hypothèses de validité et définissant un diamètre maximal de gouttes qui peut être stable (cf. Chapitre 1, § I.2.2.2., p.13-16). À ce diamètre considéré comme critique peut être associé un Ca_{crit} .

Nous avons choisi de déterminer Ca_{crit} à partir du modèle de Wu (cas d'un fluide viscoélastique dispersé dans un autre fluide viscoélastique), d'après lequel Ca_{crit} est tel que :

$$Ca_{crit} = 2(p)^{\pm 0,84} \quad (24)$$

(dans notre cas, l'exposant est +0,84, car dans nous avons $p = 3,5 > 1$)

Nous avons aussi utilisé l'équation de De Bruijn et al. [297], définissant également un Ca_{crit} basé uniquement sur le rapport de viscosité p tel que :

$$\log Ca_{crit} = -0.506 - 0.095 \log p + 0.124(\log p)^2 - \frac{0.115}{\log p - \log 4.08} \quad (25)$$

Pour faire nos calculs, il nous faut fixer certains paramètres. Ainsi, nous avons choisi un taux de cisaillement de 60 s^{-1} . Celui-ci équivaut à une fréquence de $0,1 \text{ rad/s}$ en rhéométrie oscillatoire. Les viscosités de la matrice et de la phase dispersée utilisées dans les calculs sont celles relevées expérimentalement à cette fréquence. Le rayon utilisé dans nos calculs correspond à la moitié du diamètre en nombre, obtenu au granulomètre laser. Autrement dit, $R = D_n/2$.

Enfin, différentes valeurs de la tension interfaciale ont été considérées dans nos calculs.

Ces valeurs, tirées de la littérature, sont au nombre de 3 : $\Gamma_1 = 0,9 \text{ mN/m}$ (valeur minimale, [152]), $\Gamma_2 = 4,4 \text{ mN/m}$ (valeur moyenne), $\Gamma_3 = 13,05 \text{ mN/m}$ (valeur maximale, [164]) (cf. Tableau 5, p.53). Le Tableau 26 résume les valeurs de Ca et de Ca_{crit} , une fois l'ensemble de ces considérations prises en compte.

Tableau 26 : Valeurs de (a) Ca et de (b) Ca_{crit} déterminées pour les mélanges étudiés

(a)	$\Gamma \text{ (mN/m)}$	0,90	4,4	13,05	(b)	Équation	De Bruijn	Wu
	Ca	5,16	1,06	0,36		Ca_{crit}	16,15	5,79

Sachant que dans notre cas (où $p = 3,5$ donc < 4) les phases dispersées de PA11 sont parfaitement sphériques et bien dispersées dans la matrice de PLA, c'est que $Ca > Ca_{crit}$. En comparant les valeurs de Ca et de Ca_{crit} obtenues dans le Tableau 26, nous en déduisons donc que la tension interfaciale du mélange est plus proche de $0,9 \text{ mN/m}$, que des autres valeurs considérées. Nous pouvons également en déduire que la valeur de $0,2 \text{ mN/m}$ que nous avons déterminée, par le biais de mesures d'angle de contact et la méthode harmonique, va aussi dans le sens d'une tension interfaciale faible pour le système PLA/PA11.

IV. Conclusion

Ce chapitre a dans un premier temps permis d'exposer les propriétés morphologiques, thermiques, rhéologiques et mécaniques du mélange d'étude, à base de 80%*m* de PLA et de 20%*m* de PA11, qui fait l'objet du présent manuscrit. Puis, dans un deuxième temps, une étude de l'influence de l'ajout de nanoparticules de silice sur les caractéristiques morphologiques et rhéologiques du mélange d'étude a été entreprise. Il ressort de ces travaux que la localisation des nanoparticules de silice dans le mélange étudié est un facteur clé déterminant de la microstructure et de la modification des propriétés du mélange. Celle-ci est fonction de la nature chimique de la surface de la silice : si elle est hydrophile (A200), les nanoparticules sont confinées quasi exclusivement dans les phases dispersées de PA11, alors que si elle est hydrophobe (R805), les nanoparticules viennent se placer à l'interface PLA/PA11. Cette localisation expérimentale apparaît en accord avec la localisation théorique prédite par le modèle thermodynamique du paramètre de mouillabilité dans le cas des silices R805, mais en désaccord dans le cas de la silice A200. Nous considérons que l'application de ce modèle s'avère caduque à cause de la réactivité potentielle du PLA et du PA11.

Du point de vue morphologique, des modifications importantes de la morphologie des phases dispersées de PA11, en comparaison de celles observées dans le mélange pur, ont été constatées selon la silice introduite. En présence de silice hydrophile, le nanocomposite correspondant PLA80-Si5 comporte un grand nombre de phases dispersées de PA11 allongées, orientées dans la direction de l'extrusion. Celles-ci sont le fruit de la coalescence entre plusieurs phases dispersées induisant une morphologie se rapprochant d'une morphologie co-continue. À l'inverse, dans le nanocomposite contenant de la silice hydrophobe PLA80-SiR5, la coalescence est limitée par le fait que la silice hydrophobe, placée à l'interface, forme une couche solide bloquant la fusion des gouttes, comme par analogie avec l'effet Pickering. La baisse du diamètre moyen en nombre des nodules de PA11 constatée serait alors bien attribuable à l'effet compatibilisant de cette silice, localisée à l'interface. Mais, dans le même temps, une augmentation du diamètre moyen en volume des nodules de PA11, liée à une plus grande dispersité en taille de ces nodules de PA11 est observée, avec la présence de quelques gros nodules dû à un effet '*bridging*'. Cet effet, identifié par MEB et mesure rhéologique, relie les phases dispersées de PA11 par les nanoparticules de silice hydrophobe. Les fractales de particules de silice R805 étant communes à plusieurs phases de PA11, cela consolide le réseau formé en rhéologie. On peut également considérer qu'un effet compatibilisant est réalisé, avec diminution de la tension interfaciale en raison de ce phénomène de stabilisation à l'interface.

Du point de vue rhéologique, une augmentation nette de la viscosité complexe par l'ajout des silices a été constatée sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée, le mélange PLA80-SiR5 affichant une viscosité plus importante que celle du mélange PLA80-Si5. L'apparition sur les courbes du module de conservation d'un plateau aux basses fréquences pour les mélanges chargés de silice est caractéristique de la formation d'un réseau solide. Dans le cas du mélange PLA80-SiR5, ces résultats sont liés au phénomène de '*bridging*' entre les phases dispersées de PA11. Dans le cas du mélange PLA80-Si5, cela est lié à la formation d'un réseau tendant vers la co-continuité et à la percolation des silices A200.

Des observations MEB des pastilles cryofracturées après l'essai de balayage en fréquence montrent l'existence de réseaux constitués de nanoparticules de silice R805 dans la matrice PLA du mélange PLA80-SiR5, validant cette hypothèse pour expliquer le comportement rhéologique de ce nanocomposite. Quelques structures en réseau ont également parfois été observées dans le mélange PLA80-Si5, mais elles restent plus difficiles à voir au MEB.

L'étude rhéologique des nanocomposites formés de PLA ou de PA11 contenant de la silice montre que les interactions polymère/silice les plus favorables se mettent en place entre le PLA et la silice hydrophile, ou bien entre le PA11 et la silice hydrophobe. Dans ce dernier cas plus particulièrement, celles-ci se manifestent de nouveau par l'existence d'un plateau de G' aux basses fréquences. Ce constat vient appuyer le fait que la viscosité complexe du mélange PLA80-SiR5 est plus élevée que celle du mélange PLA80-Si5.

Nous avons donc constaté que la silice hydrophobe se place à l'interface PLA/PA11 et produit un effet compatibilisant sur le mélange étudié. Mais cet effet compatibilisant est-il réellement significatif, notamment en comparaison avec d'autres voies visant cet objectif ? C'est ce à quoi va s'intéresser le chapitre suivant, en comparant les résultats de ce chapitre avec les effets d'un compatibilisant réactif contenant un époxyde multifonctionnel sur les propriétés du mélange d'étude. Ce chapitre sera également dédié à la préparation par une méthode de fabrication additive des formulations testées, et à l'impact de ce procédé sur leurs morphologies en résultant et leurs propriétés mécaniques.

Chapitre 4

Compatibilisation réactive du mélange d'étude avec un époxyde multifonctionnel

Comme a pu le montrer l'étude bibliographique du Chapitre 1, la compatibilisation des mélanges polyesters/polyamide est nécessaire, afin d'améliorer significativement leurs propriétés par la modification de leur interface. Celle-ci s'effectue principalement par les méthodes de compatibilisation réactive, en favorisant les réactions d'échange potentielles polyester/polyamide ou en introduisant des polymères greffés anhydride maléique ou des composés de type époxy.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons fait le choix d'utiliser ce dernier type de substance, dont la réactivité aussi bien avec des polyesters qu'avec des polyamides pourrait conduire à la formation d'un copolymère PLA-PA11, qui viendrait améliorer l'adhésion interfaciale. Notre choix s'est en particulier porté sur un copolymère réactif, jouant également le rôle d'allongeur de chaîne : le Joncryl (cf. Chapitre 2, §1.3., p.96).

Cette partie sera tout d'abord dédiée à vérifier la réactivité du Joncryl avec les polymères constitutifs de notre mélange, le PLA et le PA11. Puis, nous exposerons les conditions nécessaires à l'obtention d'une morphologie optimale pour la préparation de mélanges compatibilisés avec le Joncryl, dont nous évaluerons les effets sur les propriétés du mélange PLA80. Enfin, nous comparerons les performances de mélanges compatibilisés préparés par deux méthodes : extrusion bi-vis et injection moulage d'une part, extrusion bi-vis, extrusion mono-vis calibrée puis fabrication additive par dépôt de fil (FDM) d'autre part.

I. Choix du compatibilisant

I.1. État de l'art sur le Joncryl

Le Joncryl est un copolymère possédant des fonctions époxydes, dont la réactivité avec des polycondensats (polyesters, polycarbonates, polyamides) lui permet d'assurer le rôle d'allongeur de chaîne. Comme leur nom l'indique, les allongeurs de chaîne sont des composés permettant de produire une augmentation de la longueur des chaînes polymères, ce qui conduit à un accroissement sensible de leur masse molaire. Généralement multifonctionnels, ils sont couramment utilisés pour apporter aux polyesters une meilleure stabilité thermique et hydrolytique. Une grande variété d'allongeurs de chaîne a été étudiée tels que les époxydes di- ou multifonctionnels, les diisocyanates, les dianhydrides, les bis-oxazolines, le phosphite de tris(nonylphényle) (TNPP) et les polycarbodiimides (PCDI), mais les époxydes multifonctionnels, comme le Joncryl, sont parmi les plus utilisés à cet effet [298].

Leurs fonctions époxy peuvent réagir à la fois avec les groupes hydroxyle et acide carboxylique des polyesters, même si cette dernière réaction est la plus rapide [299]–[301].

De nombreuses études ont ainsi traité à l'utilisation du Joncryl pour modifier le PLA et en réduire considérablement la dégradation thermique. Elles nous apportent des informations sur la réactivité du Joncryl avec le PLA et sur les conséquences de cette réaction sur la structure et les propriétés du PLA, dont nous allons maintenant faire la synthèse.

Comme ont pu le montrer Ojijo et al. [302], la première preuve de l'occurrence de la réaction d'allongement de chaînes induite sur le Joncryl est une augmentation du couple, au cours du temps lors de la mise en œuvre par mélangeur interne. Différents PLA, avec 0,3 à 1% de Joncryl, ont été préparés par mélangeur interne à 185°C. Après 5 min d'attente pour stabiliser le couple, les auteurs observent que le couple augmente au cours du temps d'autant plus que le taux de Joncryl ajouté est important (cf. Figure 76). Une telle évolution peut être attribuée à une hausse de la viscosité résultant de la réaction d'allongement de chaînes [303]. Plus généralement, à vitesse de rotor constante, la cinétique d'augmentation du couple dépend de la concentration initiale en Joncryl, du polymère et de la température de mise en œuvre. Les mêmes auteurs ont ainsi comparé la réactivité du PLA et du poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA) avec le Joncryl. Ils ont constaté que la cinétique de la réaction était bien plus rapide avec le PLA qu'avec le PBSA, du fait d'une plus faible masse molaire du PLA comparée à celle du PBSA, ce qui augmente la probabilité de contacts entre les sites réactifs du Joncryl et le polymère.

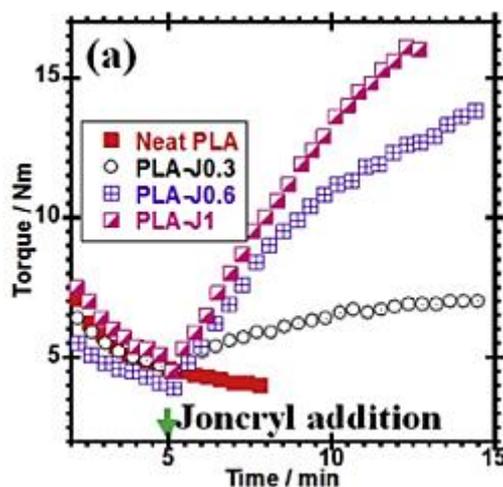


Figure 76 : Évolution du couple (« torque ») en fonction du temps de mise en œuvre et du taux de Joncryl de PLA modifiés Joncryl [302]

Ces paramètres influent également sur le temps nécessaire pour que la réaction d'allongement de chaînes soit complète, avec un effet perceptible sur l'évolution du couple se stabilisant. En se basant sur ce critère, Al-Itry et al. ont déterminé qu'à 180°C la réaction entre du PLA et du Joncryl à hauteur de 0,7%*m* est totale au bout de 3 minutes [298]. En revanche, dans les mêmes conditions de mise en œuvre pour des taux de Joncryl supérieurs à 0,7%*m*, la réaction nécessite une dizaine de minutes pour être complète.

Les différents travaux d'Al-Itry et al. [304], dédiés à l'étude de mélanges polyesters PLA/PBAT (poly(butylène-adipate-co-téréphtalate)) compatibilisés par le Joncryl, mettent également en lumière une autre preuve indirecte de la réaction d'allongement des chaînes du PLA avec le Joncryl, ayant pour conséquence la hausse de la viscosité : l'augmentation de la masse molaire. Ce phénomène est d'autant plus important que le taux de Joncryl est élevé (cf. Tableau 27). Cette hausse de la viscosité est caractérisée au moyen d'essais dynamiques aussi bien au cours du temps à faible fréquence qu'en faisant évoluer la fréquence de sollicitation (cf. Figure 77).

Tableau 27 : Masses molaires et viscosités intrinsèques de PLA et PBAT modifiés Joncryl [298]

Samples	Intrinsic viscosity (ml/g)	M_w (g/mol)
PLA_0.25_3 min	165	118,000
PLA_0.5_3 min	197	142,000
PLA_1_3 min	209	151,000
PLA_0.25_stable	178	129,000
PLA_0.5_stable	220	159,000
PLA_1_stable	250	180,000
PBAT_0.25_3 min	70	31,700
PBAT_0.5_3 min	65	30,000
PBAT_1_3 min	93	42,000
PBAT_0.25_stable	71	32,000
PBAT_0.5_stable	100	45,000
PBAT_1_stable	170	78,000

(Désignation des matériaux : [polymère]_[%m de Joncryl introduit]_[temps de mise en œuvre])

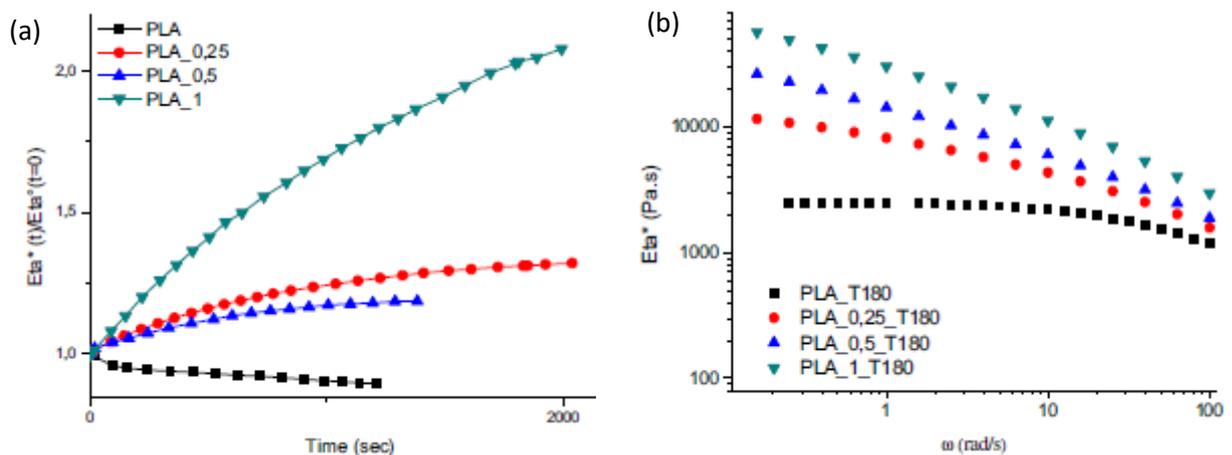


Figure 77 : Évolution de la viscosité relative en fonction du temps (a) et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de cisaillement (b) de PLA modifiés Joncryl [298]

La très forte hausse de la viscosité relative pour le PLA_1, visible sur la Figure 77 a, indique, selon les auteurs, l'existence significative de structures branchées en plus de structures linéaires des chaînes. Cela va dans le sens des observations reportées par Wang et al., qui ont constaté que lorsque le taux de Joncryl atteignait 1,5%*m*, le matériau semblait avoir légèrement réticulé [305].

Bikiaris et al. [306] ont montré que les réactions de branchement peuvent apparaître sur le PET (polyéthylène téréphtalate) et le PBT (polybutylène téréphtalate), si les groupes époxydes en excès du Joncryl réagissent avec les groupes hydroxyles terminaux du polyester et avec les nouveaux groupes hydroxyles formés par la réaction entre le groupe époxyde du Joncryl et le groupe acide carboxylique du polyester. Najafi et al. [307] ont explicité ce mécanisme dans le cas du PLA (cf. Figure 78) et notent également que l'apparition d'une structure de gel est possible s'il y a plus de deux groupes époxydes par molécule de Joncryl, et que les groupes carboxyles et hydroxyles réagissent simultanément avec deux groupes époxydes. Les mêmes auteurs ont aussi observé une modification notable des propriétés thermiques du PLA une fois sa structure modifiée par le Joncryl [308]. En effet, une augmentation de T_{cf} de 16°C et une diminution de X_c de 4,7% ont été constatés pour le PLA modifié avec 1% de Joncryl. Ces évolutions sont des conséquences de l'augmentation de la masse molaire et de la structure de longues chaînes branchées, qui réduisent la mobilité moléculaire des chaînes de PLA.

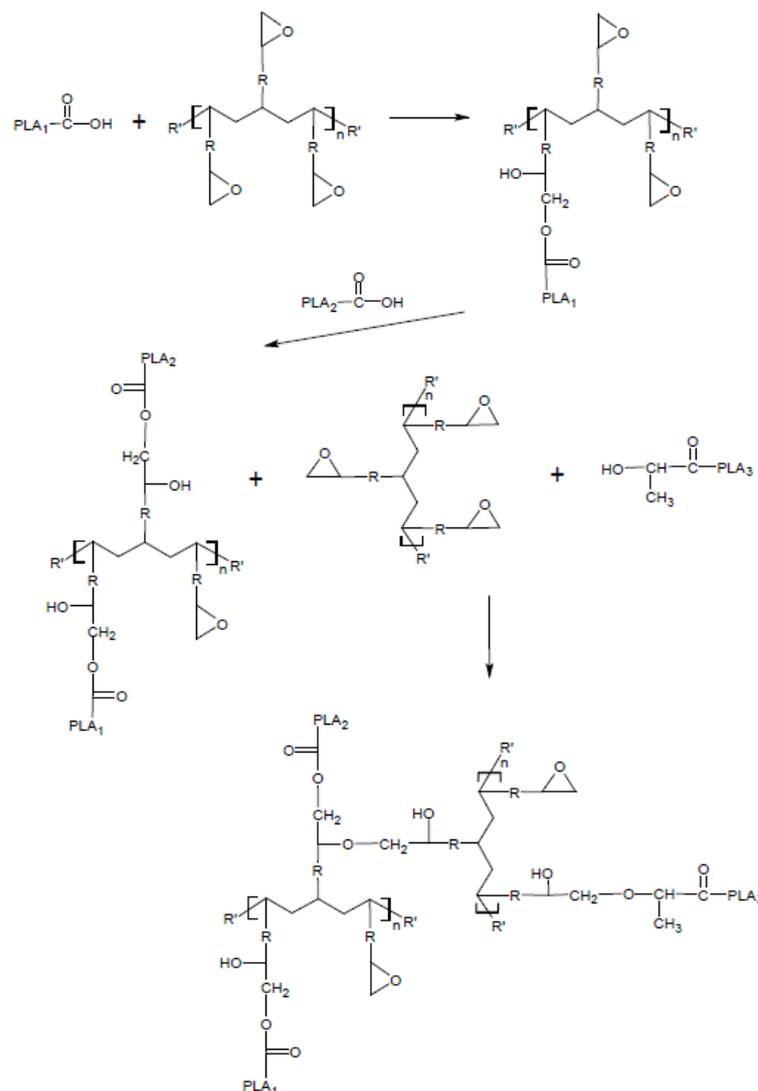


Figure 78 : Schéma de la réaction entre le Joncryl et les groupes terminaux du PLA, et des possibles structures de longues chaînes branchées formées (adapté de [307])

Du fait de sa réactivité avec les polyesters en tant qu'allongeur de chaînes, le Joncryl est également utilisé dans de nombreuses études en tant que compatibilisant réactif des mélanges de polyesters, tels que PLA/PBSA [302], [309], PLA/PBAT [304], [310] et PLA/PBS [311]. La réaction entre les polyesters impliqués et le Joncryl permet en effet de former des copolymères de polyesters à l'interface et donc de renforcer l'adhésion interfaciale. Le même type de réaction, schématisée Figure 79, a été mis à profit pour compatibiliser des mélanges PLA/PA6 [312] et PLA/PA11 [159].

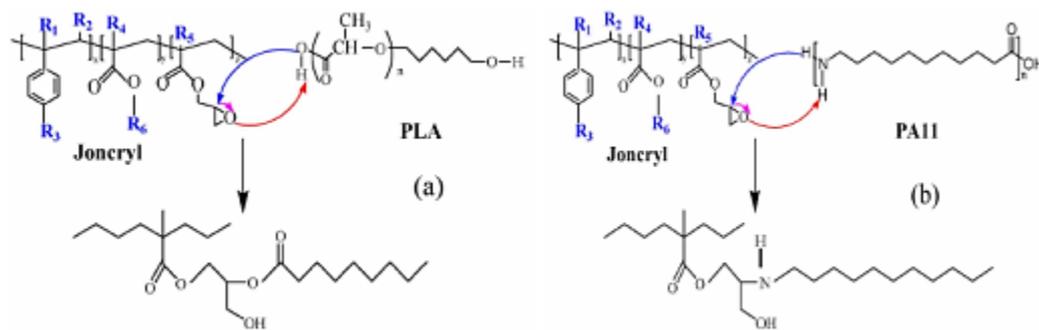


Figure 79 : Réactions entre le Joncryl et le PLA (a), ou le PA11 (b) [159]

I.2. Réactivité du Joncryl avec les polymères étudiés

Afin de démontrer clairement la réactivité du Joncryl avec des polymères et le mécanisme correspondant, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est couramment utilisée. De nombreux auteurs ont confirmé par cette technique le mécanisme visible à la Figure 78, à savoir une ouverture du cycle époxy du motif glycidylméthacrylate (GMA) et la déprotonation du groupe carbonyle pour former un hydroxyle secondaire et une liaison ester entre le PLA et le Joncryl [301], [302], [307], [312], [313]. Cela se traduit par une faible intensité voire une absence des pics à 842, 908 et 1255 cm^{-1} associés aux déformations des liaisons C-O du cycle époxy du Joncryl sur le spectre IRTF du PLA modifié Joncryl (cf. Figure 80).

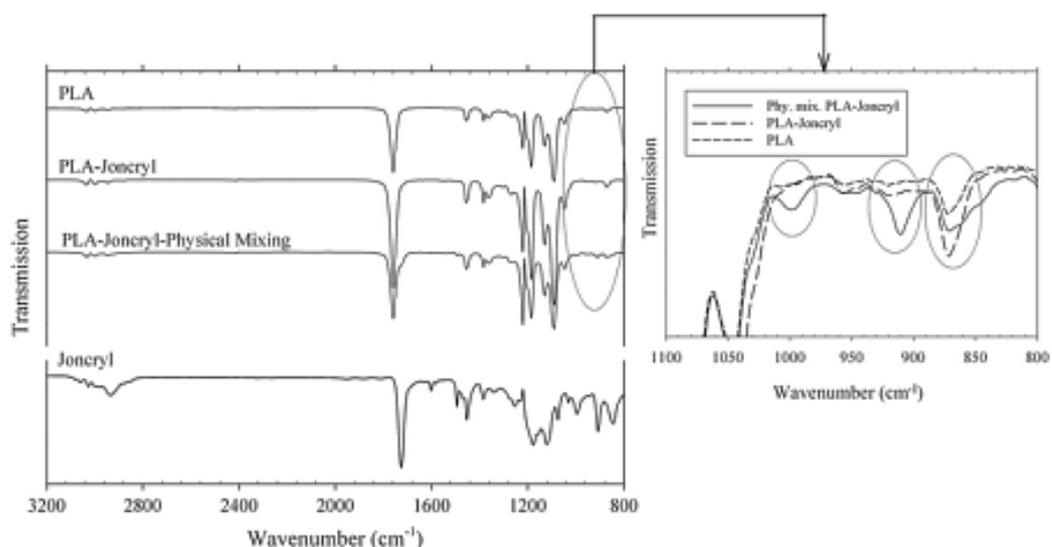


Figure 80 : Spectre IRTF obtenu pour le PLA modifié Joncryl (d'après Najafi et al. [307])

Aussi, afin de déterminer le degré de réactivité du Joncryl avec les polymères constitutifs du PLA80, du PLA et du PA11 modifiés avec 0,5 à 4% de Joncryl ont été préparés par extrusion bi-vis, dénommés PLA-Jx et PA11-Jx avec x le taux de Joncryl introduit (cf. Chapitre 2, § II.1.2., p.98-99). Les Figures 81 et 82 présentent les spectres infrarouges obtenus pour ces polymères.

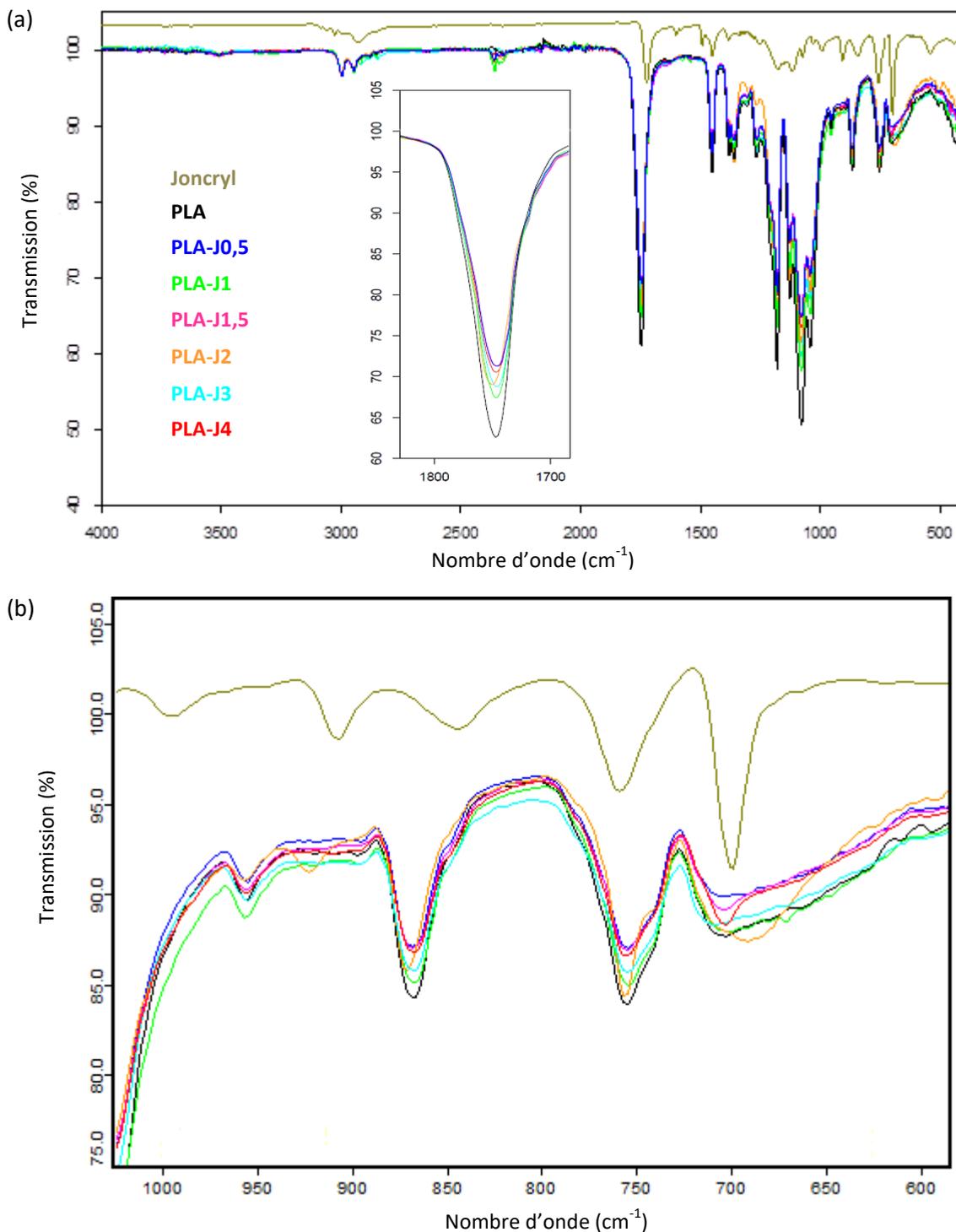


Figure 81 : Spectres IRTF des PLA modifiés Joncryl préparés : (a) vue globale, (b) zoom entre 1000 et 550 cm^{-1}

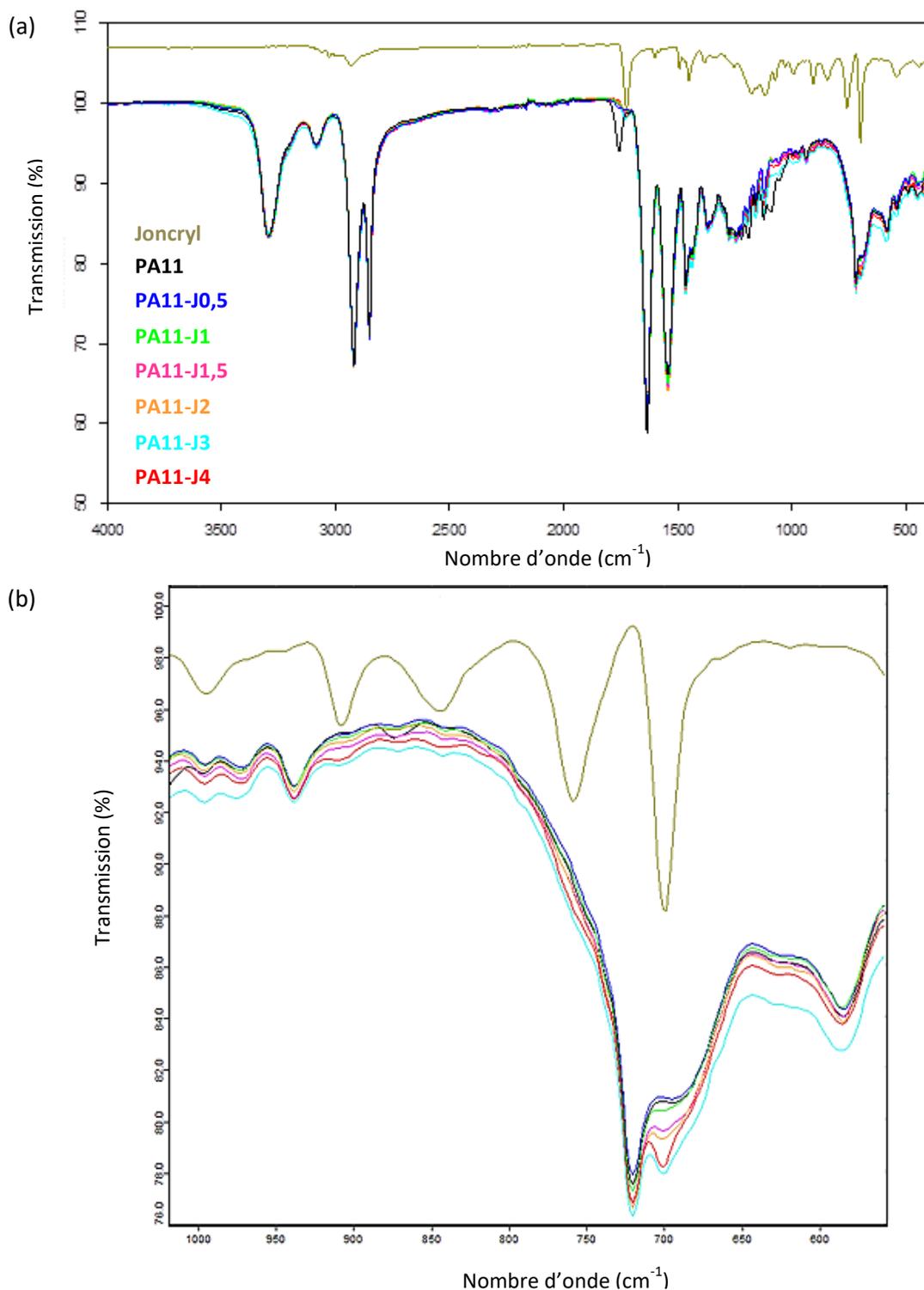


Figure 82 : Spectres IRTF des PA11 modifiés Joncryl préparés : (a) vue globale, (b) zoom entre 1000 et 550 cm⁻¹

Sur les spectres IRTF des PLA-Jx et surtout PA11-Jx, on observe effectivement une absence des pics à 844 et 905 cm⁻¹ associés aux liaisons C-O du cycle époxy du Joncryl pour 0,5 < x < 2%, qui pourrait indiquer leur consommation. Il reste en effet difficile de dire si les ondulations observées sur les spectres des PLA-Jx et PA11-Jx peuvent être vraiment associées à cela, ou bien au fait que le Joncryl soit présent en trop faible quantité dans les polymères modifiés Joncryl pour que ses pics caractéristiques puissent être observables par IRTF. Pour x > 2%, on constate que ces pics sont présents à faible intensité, indiquant sans doute un excès de Joncryl n'ayant pas réagi.

Si l'on s'intéresse à l'ensemble des spectres des PLA-Jx, on note une diminution de l'intensité du pic à 1750 cm^{-1} associé aux liaisons C=O. Cela peut-être attribué à la réaction de ces liaisons appartenant aux groupements acides carboxyliques présents en bout de chaînes du PLA avec le groupe époxyde du Joncryl.

Sur le spectre du PA11 pur, le pic à 1750 cm^{-1} correspond à la présence de liaisons C-O d'esters, formés par hydrolyse du PA11. Une disparition totale de ce pic sur les spectres des PA11-Jx montre que ces esters ont réagi avec le groupe époxyde du Joncryl. Les époxydes sont bien connus pour pouvoir réagir aisément avec les amides et les amines. Aussi, les groupements amides en milieu de chaîne ou bien amines en bout de chaînes du PA11 seraient potentiellement susceptibles de réagir avec le groupe époxyde du Joncryl. Cependant, nous n'avons noté aucune évolution significative des pics associés à ces liaisons, à $3300, 3082, 1634, 1541, 1161$ et 937 cm^{-1} (cf. attributions Figure 48 b, p.112). Cela montre que le Joncryl a une réactivité limitée avec le PA11.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, une augmentation du couple lors de la mise en œuvre des polymères modifiés par le Joncryl est révélatrice de l'occurrence des réactions d'allongement et de branchement de chaînes. Lors de l'extrusion des PLA-Jx et des PA11-Jx, nous avons noté une augmentation du couple et de la pression en butée de l'extrudeuse (cf. Tableau 28). Celles-ci sont d'autant plus importantes que le taux de Joncryl est élevé. On peut également noter que ces évolutions sont plus marquées pour les PLA-Jx, en comparaison des PA11-Jx. Le couple du PLA pur extrudé à 40 N/m augmente jusqu'à $50\text{-}53\text{ N/m}$ en présence de 4% de Joncryl. En revanche, pour le PA11, le couple évolue très peu puisqu'il passe de 60 N/m pour le PA11 pur à $60\text{-}63\text{ N/m}$ pour le PA11-J4. Cette différence de comportement montre que le Joncryl est beaucoup moins réactif avec le PA11 qu'avec le PLA. Cela est en accord avec les travaux de Lamnawar et al., qui ont montré que le motif GMA réagissait majoritairement avec les fonctions acides carboxyliques qu'avec les fonctions amines terminales [314]. Elle pourrait aussi être dû au fait que le PA11 est plus visqueux que le PLA, ce qui rend plus difficile au Joncryl l'accès aux sites réactifs du PA11.

Tableau 28 : Valeurs du couple et de la pression en butée relevées au cours de la mise en œuvre des PLA et PA11 modifiés Joncryl préparés

Polymère	Couple (N/m)	P butée (N)	Polymère	Couple (N/m)	P butée (N)
<i>PLA</i>	40	4	<i>PA11</i>	60	10
<i>PLA-J0,5</i>	42	4	<i>PA11-J0,5</i>	63-65	10-11
<i>PLA-J1</i>	43-44	6	<i>PA11-J1</i>	63-65	10-11
<i>PLA-J1,5</i>	44-45	7-8	<i>PA11-J1,5</i>	60-63	10-11
<i>PLA-J2</i>	46-47	9	<i>PA11-J2</i>	60-63	12-13
<i>PLA-J3</i>	48-49	10	<i>PA11-J3</i>	60-63	12-13
<i>PLA-J4</i>	50-53	11-12	<i>PA11-J4</i>	60-63	12-13

Des mesures de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC - 'Size Exclusion Chromatography') dans le tétrahydrofurane (THF) ont été réalisées sur le PLA pur avant et après extrusion, ainsi que sur le PLA-J4 (cf. Tableau 29). Elles confirment que les réactions d'allongement et de branchement des chaînes du PLA se sont bien produites, puisqu'une masse molaire de 112 000 g/mol environ a été déterminée pour le PLA-J4, alors qu'elle est de 10 600 g/mol environ pour le PLA pur non extrudé et de 9500 g/mol pour le PLA pur extrudé. Ces dernières valeurs nous indiquent aussi que pendant l'extrusion le PLA se dégrade peu.

Tableau 29 : Masses molaires obtenues par SEC pour le PLA pur avant et après extrusion et le PLA-J4

Matériau	Masse molaire en nombre M_n (g/mol)	Masse molaire en poids M_w (g/mol)	Indice de polydispersité $I_p = M_w/M_n$
PLA granulé	10573	59481	5,63
PLA extrudé	9537	60854	6,38
PLA-J4	112193	174566	1,56

I.3. Effets du Joncryl sur les propriétés des polymères étudiés

I.3.1. Propriétés thermiques

Les modifications de la structure du PLA et du PA11 par le Joncryl ont une influence sur leurs propriétés thermiques. Le Tableau 30 regroupe les données obtenues en ATG, DSC et PCFC pour les polymères modifiés Joncryl PLA-Jx et PA11-Jx.

On peut tout d'abord observer des modifications dans la cristallisation des polymères, suite à l'ajout de Joncryl. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, la cristallisation froide du PLA est affectée par l'ajout de Joncryl avec une augmentation de T_{cf} et une diminution du degré de cristallinité X_c . C'est bien ce que nous observons, à partir de 2% de Joncryl, puisque les matériaux PLA-J2, PLA-J3 et PLA-J4 ont une T_{cf} supérieure à celle du PLA pur de 3 à 5°C et un X_c de 2 à 5% inférieur à celui du PLA (cf. Tableau 30 a). Pour des taux de Joncryl inférieur à 2%, nous constatons plutôt la tendance inverse. De plus, l'enthalpie de la cristallisation froide diminue avec le taux de Joncryl jusqu'à un seuil de 26,2 J/g. On note aussi que la cristallisation froide secondaire (notée cf_2), caractéristique du grade PLA 3251D utilisé ici, vers 155°C diminue jusqu'à disparaître au-dessus de 2% de Joncryl (cf. Figure 83 a). Enfin, une légère diminution de la T_g de 2°C est observée pour des taux inférieurs à 2%. La fusion reste quant à elle quasi inchangée.

**Tableau 30 : Données caractéristiques des propriétés thermiques des polymères modifiés par le Joncryl :
(a) PLA-Jx, (b) PA11-Jx**

(a)

Technique employée	Données	PLA	PLA-J0,5	PLA-J1	PLA-J1,5	PLA-J2	PLA-J3	PLA-J4
DSC	T _g (°C)	59	57	57	57	59	60	60
	T _{cf} (°C)	101	98	97	96	104	106	106
	ΔH _{cf} (J/g)	32,7	33,2	32,3	26,9	26,6	26,2	26,2
	T _{cf2} (°C)	156	156	155	154	152	-	-
	ΔH _{cf2} (J/g)	1,6	2,4	2,8	3,6	0,3	-	-
	T _f (°C)	170	170	169	168	168	166	167
	ΔH _f (J/g)	40,4	41,6	40,9	38,0	30,0	28,7	30,6
	X _c (%)	6,9	7,6	7,2	9,0	3,4	2,8	4,9
ATG	T DTG (°C)	404	409	415	414	416	411	409
	% Perte masse associée	44,5	48,1	48,0	45,7	47,4	56,4	47,5
	% Perte masse finale	99,4	99,6	99,6	99,5	99,5	99,5	99,3
	T _{95%} (°C)	370	372	381	379	382	375	374
PCFC	T (°C)	362	368	359	364	363	379	364
	Pic HRR (W/g)	509	468	450	508	506	479	488
	Total HRR (kJ/g)	16,6	16,8	16,8	16,5	16,8	17,7	18,3

(b)

Technique employée	Données	PA11	PA11-J0,5	PA11-J1	PA11-J1,5	PA11-J2	PA11-J3	PA11-J4
DSC	T _f (°C)	193	193	193	193	195	193	194
	ΔH _f (J/g)	49,2	52,4	51,1	49,8	49,4	47,8	50,9
	X _c (%)	24,6	26,3	25,8	25,3	25,2	24,6	26,5
ATG	T DTG (°C)	507	509	503	506	508	507	504
	% Perte masse associée	48,25	48,3	46,65	47,38	47,42	48,84	48,85
	% Perte masse finale	99,78	100	99,93	99,77	99,69	99,81	99,72
	T _{95%} (°C)	471	469	464	465	466	462	458
PCFC	T (°C)	463	467	466	464	463	466	466
	Pic HRR (W/g)	887	794	846	768	851	761	755
	Total HRR (kJ/g)	33,7	33,4	34,4	34,9	33,9	33,6	34,6

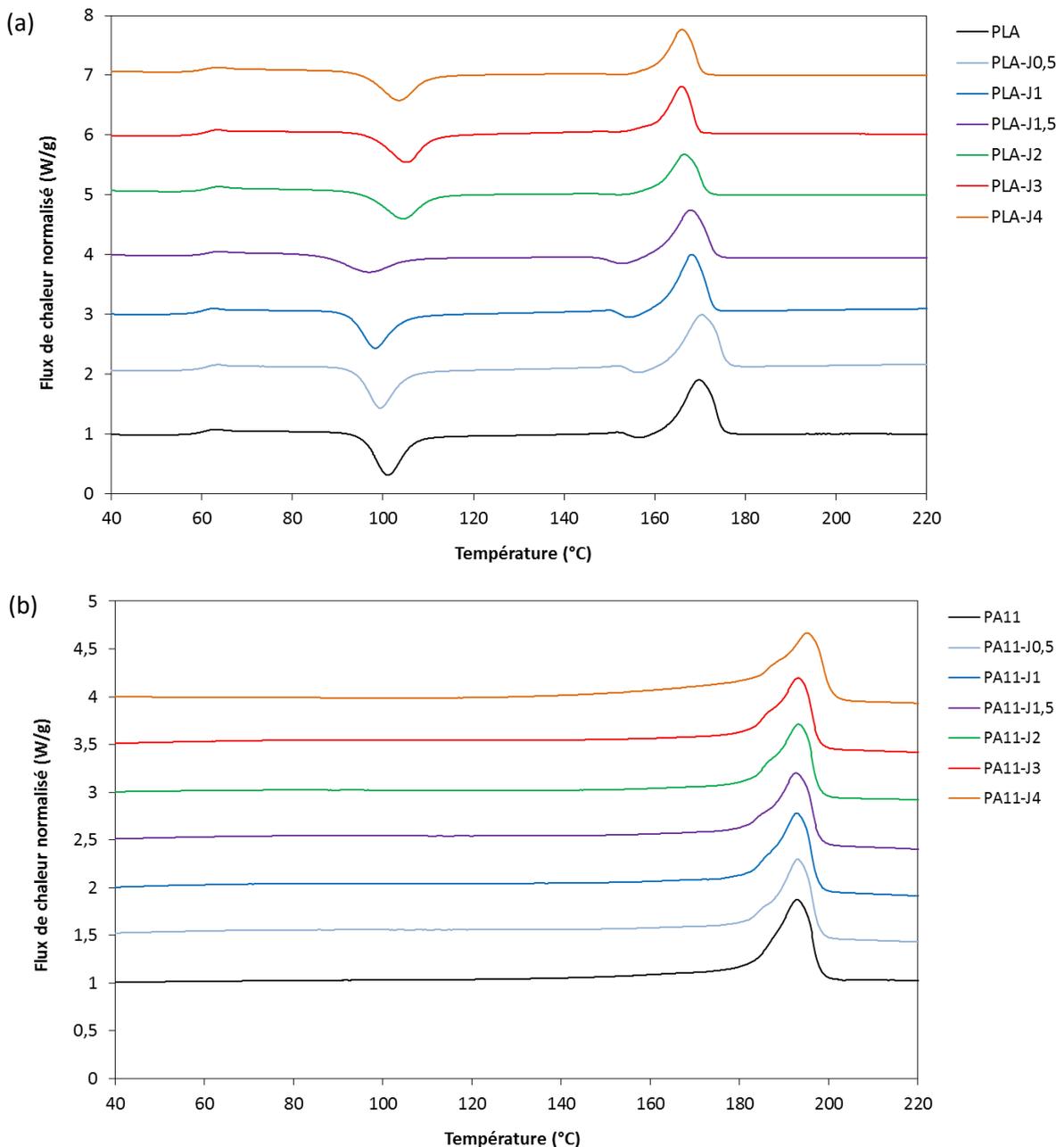


Figure 83 : Courbes DSC obtenues pour les PLA-Jx (a) et PA11-Jx (b)

Ces évolutions sont à mettre en lien avec la réactivité du Joncryl en fonction de son taux x et à l'organisation structurale des chaînes de PLA qu'il induit :

- $x < 2\%$: Le Joncryl n'est pas présent en assez grande quantité pour allonger significativement les chaînes de PLA. La mobilité des chaînes reste suffisamment élevée pour avoir une cristallisation aisée.
- $x \geq 2\%$: Les chaînes de PLA sont allongées, ce qui augmente significativement leur masse molaire, mais également branchées. Cette structure de longues chaînes branchées réduit significativement la mobilité moléculaire des chaînes de PLA pour inhiber et retarder leur cristallisation. De plus, il se peut que le Joncryl soit en saturation, car il n'y aurait plus de fonctions réactives disponibles ou accessibles pour le PLA. Le Joncryl se retrouverait alors en excès, et pourrait également contribuer à l'encombrement stérique dans le milieu. La cristallisation froide secondaire étant liée à une structure cristalline pseudo-orthorhombique instable, celle-ci ne pourra pas se mettre en place.

Le PA11 n'est en revanche quasiment pas affecté par l'ajout de Joncryl, puisqu'aucune évolution significative de sa T_f n'est à noter (cf. Tableau 30 b). On peut tout de même observer sur les courbes DSC qu'un épaulement apparaît à 159°C sur le pic de fusion du PA11, une fois le Joncryl ajouté (cf. Figure 83 b). Cet épaulement peut être interprété comme la formation de nouveaux cristaux instables et mal organisés, formés par des phénomènes de fusion-recristallisation lors de la 2^{ème} chauffe en DSC [151]. Celui-ci apparaît occasionnellement selon les conditions de process.

La formation de longues chaînes polymères branchées sur la structure des polymères modifiés par le Joncryl permet de réduire considérablement la dégradation thermique des polymères en question (cf. Figure 84 et Tableau 30). C'est bien ce que nous constatons dans le cas du PLA, alors qu'aucune modification sensible n'est à noter pour le PA11 aussi bien par ATG que par PCFC. En ATG, nous observons ainsi un décalage des courbes relatives aux PLA-Jx vers les plus hautes températures d'une dizaine de degrés pour des taux de Joncryl compris entre 0,5 et 2%. On note que le PLA-J3 et le PLA-J4 présentent un comportement intermédiaire entre celui du PLA et des autres PLA-Jx, avec une température de décomposition plus basse comparée à celle de ces derniers.

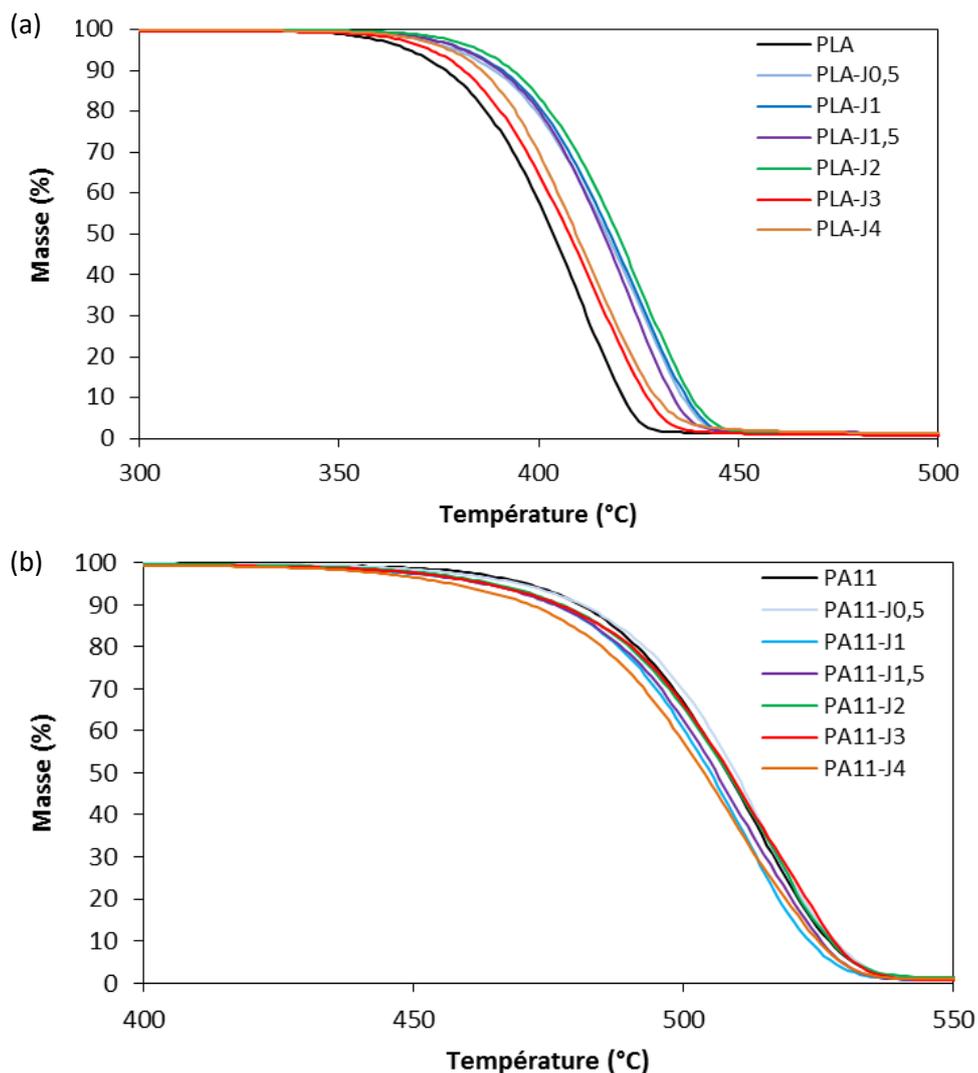


Figure 84 : Courbes ATG obtenues pour les PLA-Jx (a) et PA11-Jx (b)

Cet écart de comportement va dans le sens des observations de DSC, et pourrait provenir de la présence de Joncryl libre en excès n'ayant pas réagi. En effet, le Joncryl se décomposant à une température plus basse que le PLA (cf. Tableaux 30 a et 31), si cet excès est en trop grande quantité, il va se décomposer et rendre moins stable thermiquement le PLA modifié.

Les données obtenues par le PCFC ne montrent pas de tendance absolue quant à l'amélioration de la dégradation thermique vis-à-vis du taux de Joncryl introduit (cf. Annexe 4). Nous pouvons tout de même noter que la température de dégradation relevée pour les différents PLA-Jx préparés est légèrement ou nettement supérieure à celle du PLA pur, et que l'intensité du pic HRR diminue plus ou moins fortement surtout à taux de Joncryl élevé (3 et 4%) (cf. Tableau 30 a). Un épaulement aux environs de 305°C est observable sur les courbes du PLA-J3 et du PLA-J4, pouvant être associé à la dégradation thermique de l'un des monomères constitutifs du Joncryl, certainement présent en excès, comme cela a pu être noté en IRTF.

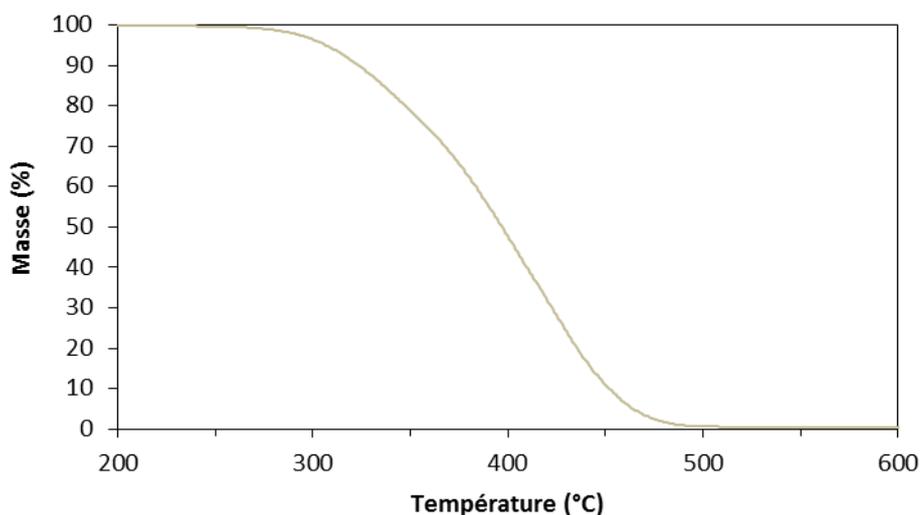


Figure 85 : Courbes ATG du Joncryl

Tableau 31 : Données caractéristiques de la dégradation thermique du Joncryl

ATG			
T DTG (°C)	% Perte masse associée	% Perte masse finale	T _{95%} (°C)
409	59,6	99,8	307

PCFC						
T ₁ (°C)	Pic HRR (W/g)	T ₂ (°C)	Pic HRR (W/g)	T ₃ (°C)	Pic HRR (W/g)	Total HRR (kJ/g)
300	150,6	356	253,0	377	241,8	31,1

Tous ces éléments nous montrent que le Joncryl a une réactivité bien plus importante avec le PLA qu'avec le PA11.

1.3.2. Propriétés rhéologiques

Comme nous l'avons évoqué au § 1.1., une preuve indirecte de la réaction d'allongement de chaînes est une hausse de la viscosité des polymères modifiés par le Joncryl. C'est pourquoi nous avons caractérisé les propriétés rhéologiques des PLA-Jx (pour $x = 0 ; 0,5 ; 1,5 ; 3 ; 4$).

On note ainsi que plus le taux de Joncryl est élevé, plus la viscosité complexe à basse fréquence est élevée au niveau du plateau newtonien et plus la chute de viscosité à haute fréquence caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant est prononcée (cf. Figure 86 a).

Cela n'est valable que jusqu'à un taux de 3% de Joncryl, puisque nous notons que, sur toute la gamme de fréquence étudiée, la viscosité complexe du PLA-J4 est inférieure à celle du PLA pur, avec un comportement rhéofluidifiant à haute fréquence. Cela semble surprenant, car nous avons montré que la masse molaire du PLA-J4 est bien supérieure à celle du PLA pur, du fait de l'allongement des chaînes créé par le Joncryl (cf. Tableau 29). La viscosité du PLA-J4 devrait donc plutôt être supérieure à celle du PLA pur. Mais, avant d'effectuer l'analyse SEC, une étape de filtration est réalisée, et on peut penser que, dans le cas du PLA-J4, celle-ci a éliminé les chaînes de plus faibles masses molaires. Au contraire, les mesures de rhéologie tiennent compte de l'ensemble des molécules et macromolécules de l'échantillon PLA-J4.

Si l'on examine les courbes des modules G' et G'' visibles à la Figure 86 b, on observe une hausse de ces deux modules avec le taux de Joncryl, à l'exception du PLA-J4. En comparaison du PLA pur, le PLA-J4 présente un G' plus élevé et un G'' similaire sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée. Cela signifie que le PLA-J4 est bien plus élastique, par réticulation du Joncryl, que le PLA pur, mais il reste dans le même temps légèrement moins visqueux que le PLA. Ce dernier point pourrait être attribué au fait qu'il reste du Joncryl en excès n'ayant pas réagi. La viscosité du Joncryl étant bien inférieure à celle du PLA (30,6 Pa/s à 210°C et 0,1 rad/s), cet excès serait tellement important qu'il viendrait diminuer la viscosité du PLA modifié Joncryl produit avec lequel il est en mélange.

Une autre explication pourrait venir de la structure du PLA-J4. Comme cela a été évoqué au début de cette partie (cf. § 1.1.), il a été montré que les polyesters modifiés par le Joncryl possèdent une structure de longues chaînes branchées, les réactions de branchement pouvant en particulier apparaître s'il reste des groupes époxydes en excès. Les polymères ramifiés peuvent aussi présenter un comportement rhéofluidifiant, en comparaison du polymère linéaire associé, comme cela est par exemple le cas pour le PE. On pourrait donc penser que le PLA-J4 puisse avoir une structure ramifiée, qui contribuerait à le rendre plus fluide que le PLA pur, ce qui rejoint les conclusions faites d'après les résultats obtenus en DSC.

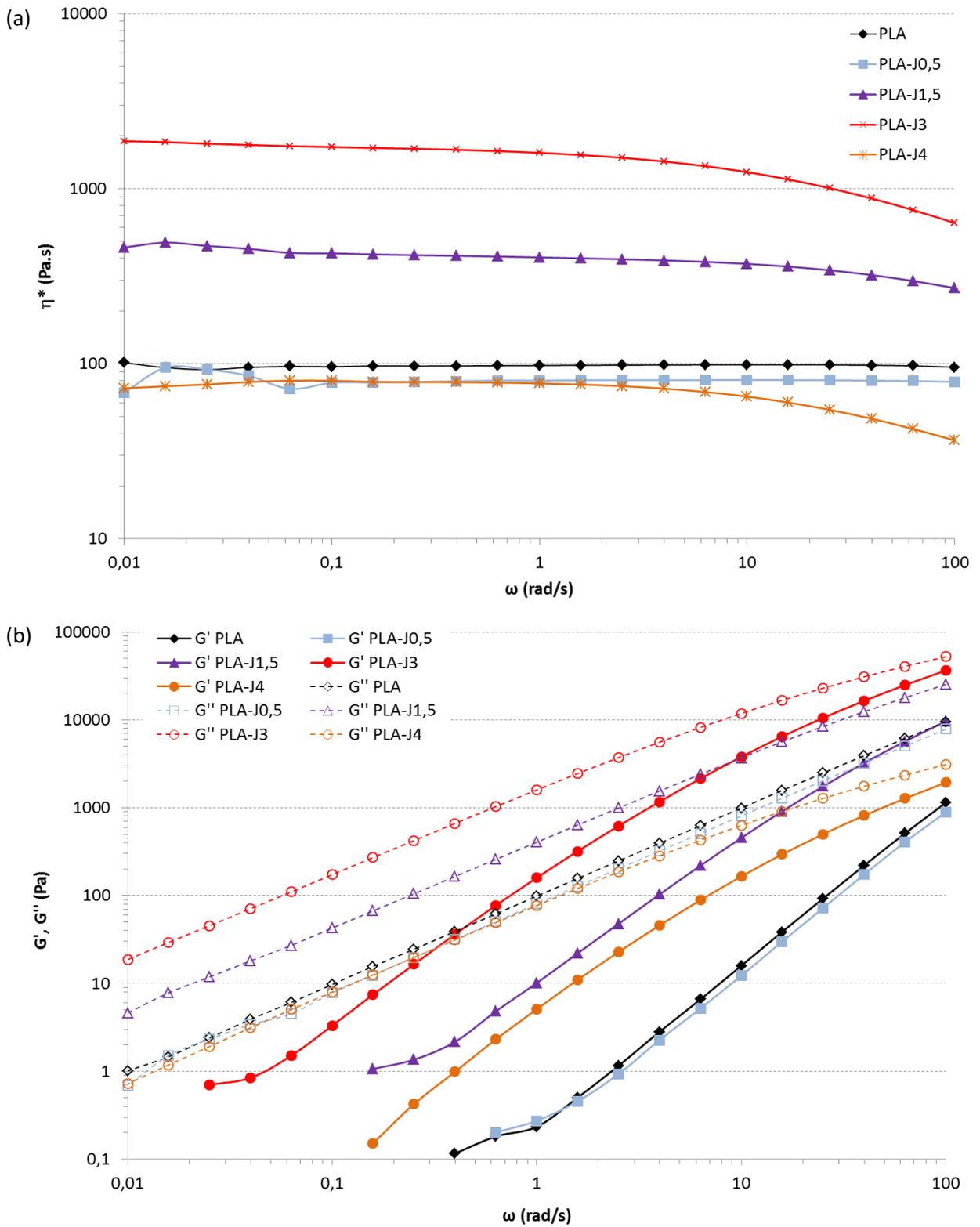


Figure 86 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) obtenues pour les PLA-Jx

II. Mise en œuvre des mélanges compatibilisés

Comme cela a été développé dans le §II.1.2. du Chapitre 2 (p.98-99), deux voies de mise en œuvre V1 et V2 ont été testées, pour préparer les mélanges PLA80 + Joncryl (notés PLA80-Jx, avec x le taux de Joncryl). Les travaux de Walha et al. [159], dédiés à la mise en œuvre et à la caractérisation de mélanges PLA/PA11 compatibilisés par le Joncryl, ont montré que la voie V2 permet d'obtenir une morphologie plus fine, signe d'une compatibilisation plus efficace par cette méthode. Une tension interfaciale plus faible a en effet été déterminée pour un système PLA/PA11 80/20 préparé par cette voie (cf. Tableau 4, p.48). Ce point va être notamment approfondi dans la suite de notre étude.

La Figure 87 expose les clichés MEB des mélanges PLA80-Jx préparés avec différents taux de Joncryl compris entre 0 et 1,5 %. Pour une voie donnée, nous pouvons constater que les nodules de PA11 paraissent d'autant plus petits que le taux de Joncryl est élevé. Si l'on compare les voies V1 et V2, on remarque qu'au-dessus de 1% de Joncryl, les nodules de PA11 dans les mélanges préparés par la voie V2 paraissent de plus petite taille que dans les formulations préparées selon la voie V1. Les images MEB de la Figure 88 semblent montrer qu'il y a une stabilisation à partir de 1,5% de Joncryl pour la voie V2, puisqu'aucune évolution notable du diamètre des nodules de PA11 n'est perceptible à des taux de 2 et 3% de Joncryl. Cela pourrait être lié au fait que toutes les fonctions réactives des polymères ont réagi avec le Joncryl, les réactions interfaciales étant à l'origine de l'émulsification. Aucune réaction complémentaire à l'interface PLA/PA11 ne pouvant avoir lieu, cela engendre donc une stabilisation du système.

Afin de confirmer ces évolutions et d'évaluer précisément le diamètre des nodules de PA11 par l'introduction de Joncryl, les courbes de distribution de taille des nodules de PA11 extraits en dissolvant le PLA par le chloroforme ont été déterminés par granulométrie laser (cf. Figures 89 et 90). Les diamètres moyens associés ont été calculés avec cette technique. Nous pouvons aisément constater que les nodules de PA11 des matériaux élaborés par la voie V1 (PLA80-Jx-V1) ont un diamètre plus important que ceux extraits des matériaux élaborés par la voie V2 (PLA80-Jx-V2). De plus, on peut noter que les nodules extraits des PLA80-Jx-V1 présentent une distribution de taille multimodale, alors que celle observée pour les nodules extraits des PLA80-Jx-V2 est davantage monomodale. L'allure et la position de ces courbes granulométriques corroborent les observations MEB des mélanges.

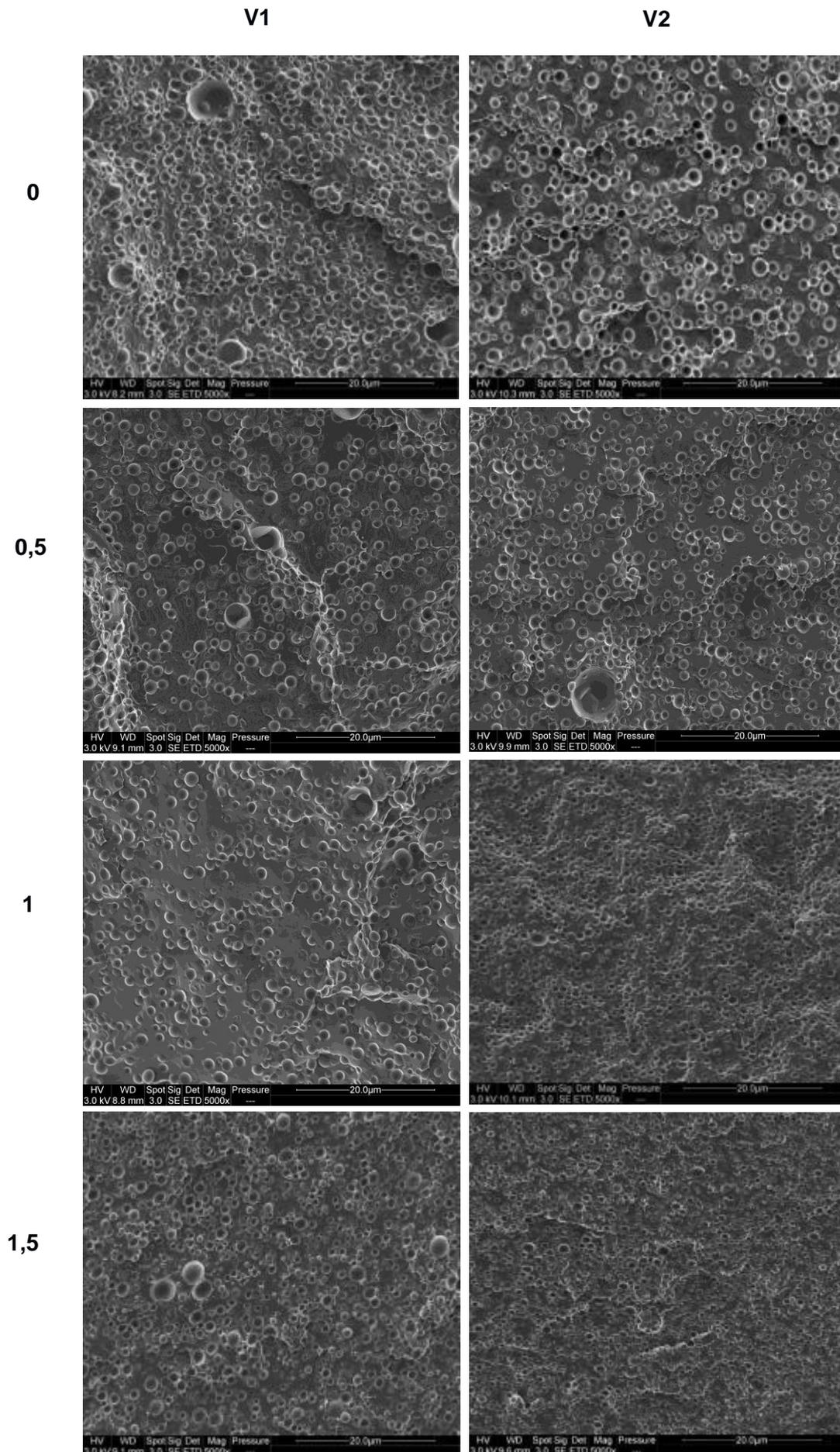


Figure 87 : Observations MEB des mélanges PLA80-Jx ($0 < x < 1,5$) préparés

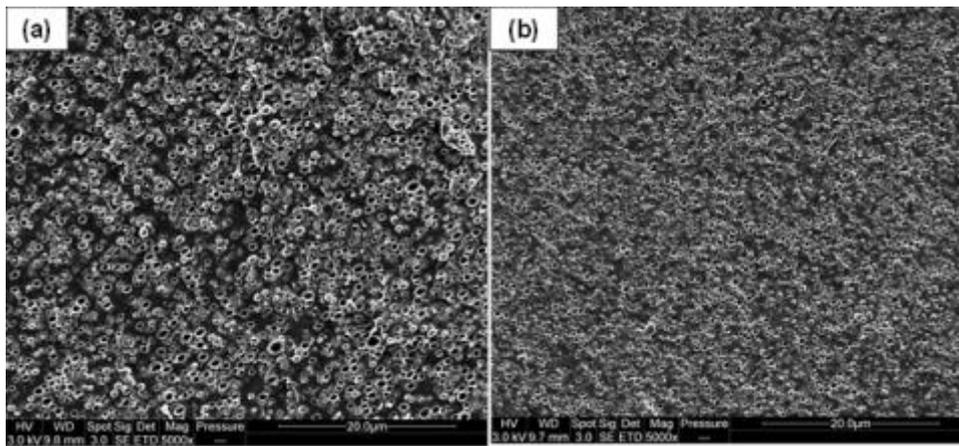


Figure 88 : Observations MEB des mélanges PLA80-J2-V2 (a) et PLA80-J3-V2 (b)

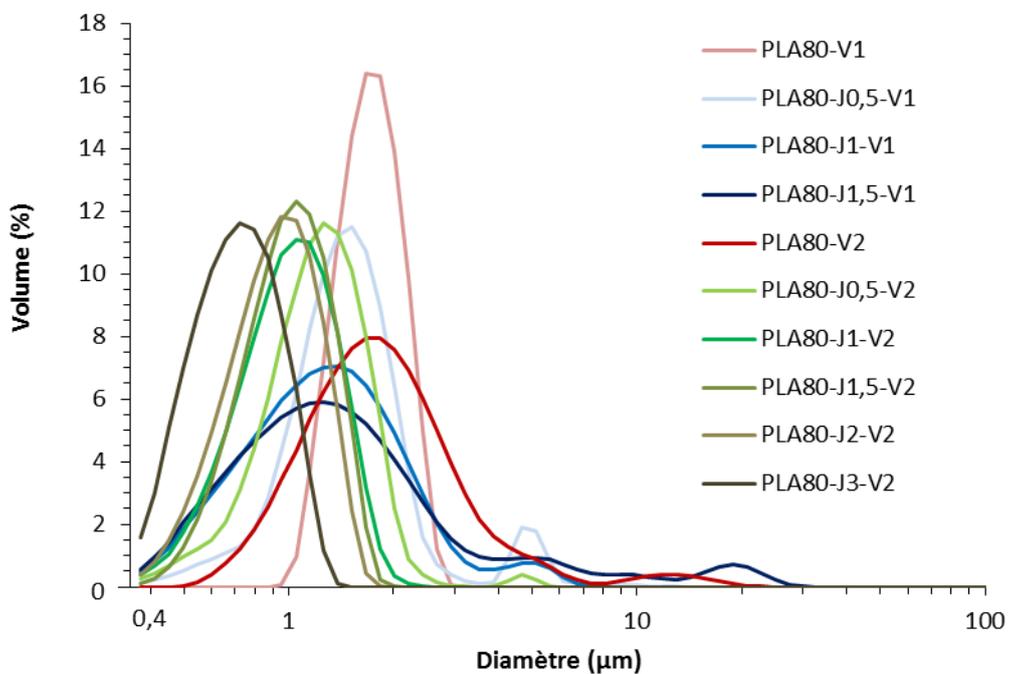


Figure 89 : Courbe de distribution de taille des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80-Jx

Enfin, comme le montrent les courbes d'émulsification de la Figure 90, pour une voie donnée, une diminution du diamètre des nodules de PA11 est bien observée avec l'ajout de Joncryl. Celle-ci est bien plus importante avec la méthode V2, jusqu'à atteindre un diamètre submicronique de 0,8 μm pour le PLA80-J3-V2 (cf. Annexe 5).

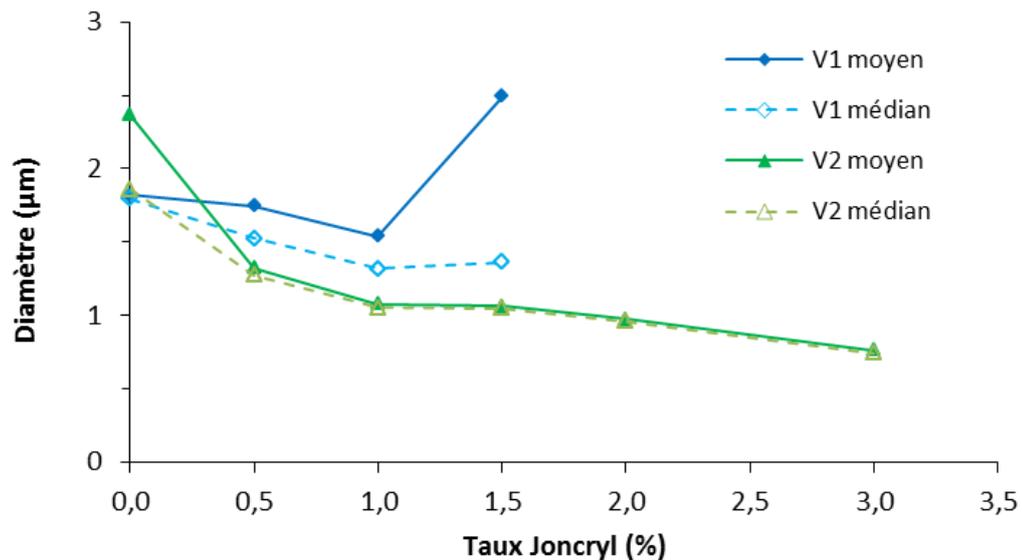


Figure 90 : Évolution des diamètres médian et moyen en volume des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80-Jx, en fonction du taux de Joncryl introduit

Nous pouvons donc en conclure que la voie de mélange V2 est plus efficace que la voie V1 pour obtenir une morphologie plus fine, traduisant une meilleure émulsification du système. Cette différence s'explique très certainement par les processus réactionnels se déroulant lors de la mise en œuvre des mélanges par extrusion bi-vis :

- V1 : Le Joncryl est introduit en même temps que le PLA et le PA11. Le Joncryl a donc la possibilité de réagir avec chacun des deux polymères présents simultanément dans le milieu. Différentes réactions sont alors en compétition : la réaction d'allongement des chaînes de PLA et/ou de PA11, et la réaction de couplage PLA-Joncryl-PA11. Le Joncryl présentant une réactivité bien plus importante avec le PLA qu'avec le PA11, comme nous avons pu le montrer précédemment, on peut penser que cette dernière réaction, recherchée afin d'améliorer l'adhésion interfaciale PLA/PA11, ne puisse avoir lieu ou du moins en faible proportion par rapport à celle d'allongement des chaînes de PLA majoritaire. Les phases dispersées de PA11 se retrouvent principalement non liées chimiquement au PLA par l'intermédiaire du Joncryl, ce qui perturbe peu leur mécanisme de rupture, et donc *in fine* leur diamètre.
- V2 : Le Joncryl est uniquement en présence de PLA lors de la 1^{ère} étape d'extrusion. Il n'y a donc pas de compétition comme dans la voie V1, la seule réaction alors en jeu étant celle d'allongement des chaînes de PLA. Le PLA modifié avec 4% de Joncryl PLA-J4 alors obtenu présente un excès de Joncryl, libre dans le milieu, mais également du Joncryl lié au PLA sur lequel il reste des fonctions époxydes disponibles qui n'ont pas encore réagi. Ce sont ces dernières qui vont réagir avec le PA11 lors de la 2^{ème} extrusion, et ainsi le lier au PLA par le biais de la réaction de couplage PLA-Joncryl-PA11. Les copolymères ainsi formés à l'interface PLA/PA11 vont faciliter le mécanisme de rupture des phases dispersées de PA11, de manière d'autant plus importante que la quantité de Joncryl disponible est élevée, et ainsi réduire leur diamètre de manière bien plus significative que par la voie V1.

Pour savoir si le Joncryl a bien un effet compatibilisant en plus d'un effet émulsifiant sur le mélange PLA80, nous avons estimé la tension interfaciale Γ à partir du modèle de Wu (cas d'un fluide viscoélastique dispersé dans un autre fluide viscoélastique), grâce à l'équation suivante :

$$\Gamma = \frac{D\dot{\gamma}\eta_m}{4(p)^{\pm 0,84}} \quad (26)$$

D correspond au diamètre de la phase PA11 (diamètre en nombre moyen d_n déterminé par granulométrie laser, cf. Annexe 5), $\dot{\gamma}$ au taux de cisaillement (fixé à 60 s^{-1} , cf. Chapitre 3 §III., p.155-156), η_m à la viscosité de la matrice PLA + PLA-J4 (calculée à partir des viscosités à 60 s^{-1} et de la proportion massique de chaque polymère, et en considérant une loi de mélange linéaire), et p au rapport de viscosité entre le PA11 et la matrice PLA + PLA-J4. Ce dernier étant toujours supérieur à 1, l'exposant au dénominateur sera positif.

Le Tableau 32 résume les valeurs de Γ obtenues pour les différents mélanges PLA80-Jx, en fonction des valeurs de η_m et p associées calculées. On observe bien une diminution de la tension interfaciale par rapport au mélange de référence mais aussi avec l'augmentation du taux de Joncryl, ce qui permet d'en conclure que le Joncryl agit bien comme compatibilisant du mélange PLA80, d'autant mieux que son taux est élevé.

Tableau 32 : Tension interfaciale PLA/PA11 dans les mélanges PLA80-Jx-V2

	PLA80-V2	PLA80-J0,5-V2	PLA80-J1-V2	PLA80-J1,5-V2	PLA80-J2-V2	PLA80-J3-V2
$\Gamma_{\text{PLA/PA11}}$ (mJ/m^2)	1,19	0,63	0,49	0,46	0,40	0,28
η_m (Pa.s)	96,20	93,68	91,17	88,67	86,17	81,19
p	3,50	3,60	3,69	3,80	3,91	4,15

C'est pourquoi nous avons retenu la voie V2 comme méthode de mise en œuvre pour la suite de nos travaux, pour constituer les mélanges PLA80-Jx-V2. Nous allons maintenant exposer les propriétés de ces mélanges, et chercher à bien comprendre les effets du Joncryl sur ces propriétés.

III. Effets du Joncryl sur les propriétés du mélange

III.1. Propriétés thermiques

La Figure 91 expose les thermogrammes en DSC des mélanges PLA80-Jx-V2. On note aisément que le pic exothermique associé à la cristallisation froide du PLA se décale vers les plus hautes températures, d'autant plus que le taux de Joncryl est élevé. Nous avons ainsi relevé que la T_{cf} du PLA80-J3-V2 est 11°C plus élevée que celle du mélange de référence PLA80-V2 (cf. Annexe 6). De plus, l'intensité du flux de chaleur associée ΔH_{cf} augmente légèrement du fait de l'introduction du Joncryl. On remarque également que la cristallisation froide secondaire vers 155°C disparaît à partir de 1% de Joncryl. Nous avons déterminé que le degré de cristallinité de la phase PLA diminue significativement, puisqu'il passe de 22,4% dans le PLA80-V2 à 1,6% dans le PLA80-J3-V2. Toutes ces évolutions observées pour les mélanges sont en corrélation avec les modifications notées pour le PLA modifié Joncryl (cf. § 1.3.1.). En effet, les mélanges PLA80-Jx-V2 sont constitués pour une bonne part de PLA-J4, dont les caractéristiques gouvernent celles des mélanges. La transition vitreuse et les fusions relatives à chaque polymère restent quant à elles inchangées.

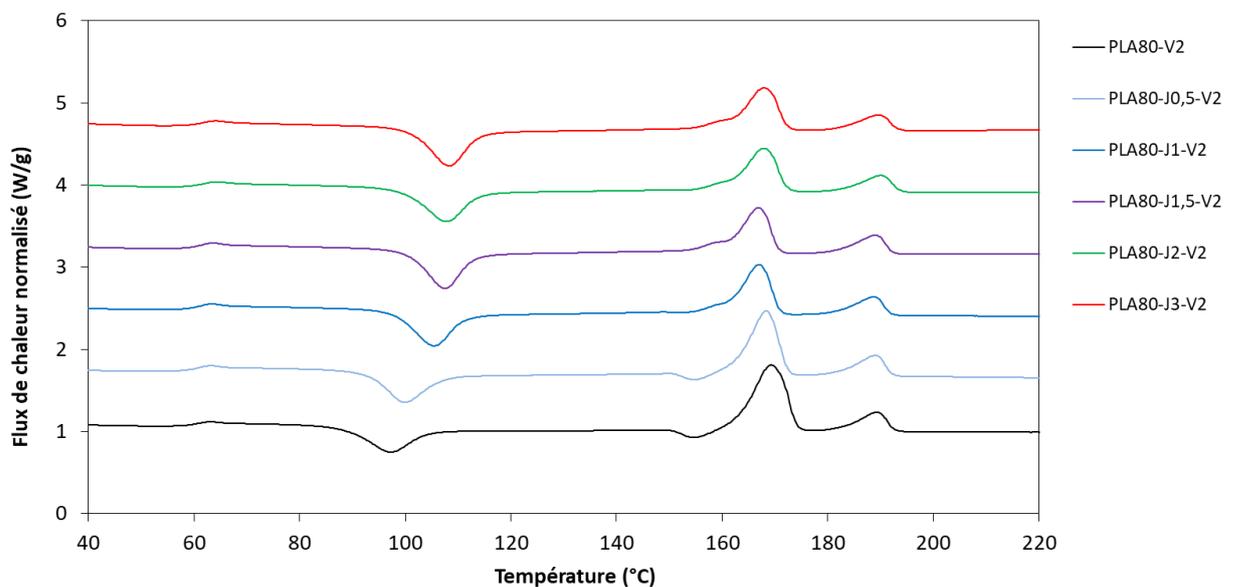


Figure 91 : Thermogrammes caractéristiques par DSC des PLA80-Jx-V2

Concernant la dégradation thermique des mélanges, quelques modifications sont à noter d'après les données obtenues par ATG (cf. Figure 92). La température de dégradation associée à la phase PLA relevée est légèrement plus élevée pour les PLA80-Jx-V2 que pour le PLA80-V2. Le PLA80-J3 possède un comportement thermique quasi identique à celui du mélange PLA80-V2.

On est en droit de penser que cela pourrait provenir de la dégradation de l'excès de Joncryl n'ayant pas réagi, moins stable thermiquement que le PLA, ce qui nuit à la stabilité thermique du matériau. En effet, il a précédemment été constaté que le PLA-J4 est moins stable thermiquement en comparaison des autres PLA-Jx, pour cette raison (cf. § 1.3.1.).

Une légère amélioration de la dégradation thermique et de la vitesse de libération d'énergie par l'introduction de Joncryl peut aussi être notée au PCFC, une fois de plus concernant la dégradation de la phase PLA (cf. Figure 93). En effet, une hausse de la température de dégradation de la phase PLA et une baisse de l'intensité du pic HRR associés ont été observés. Au maximum, pour le PLA80-J3-V2, la température de la phase PLA augmente de 6°C et l'intensité du pic HRR diminue de près de 30 W/g (cf. Annexe 6).

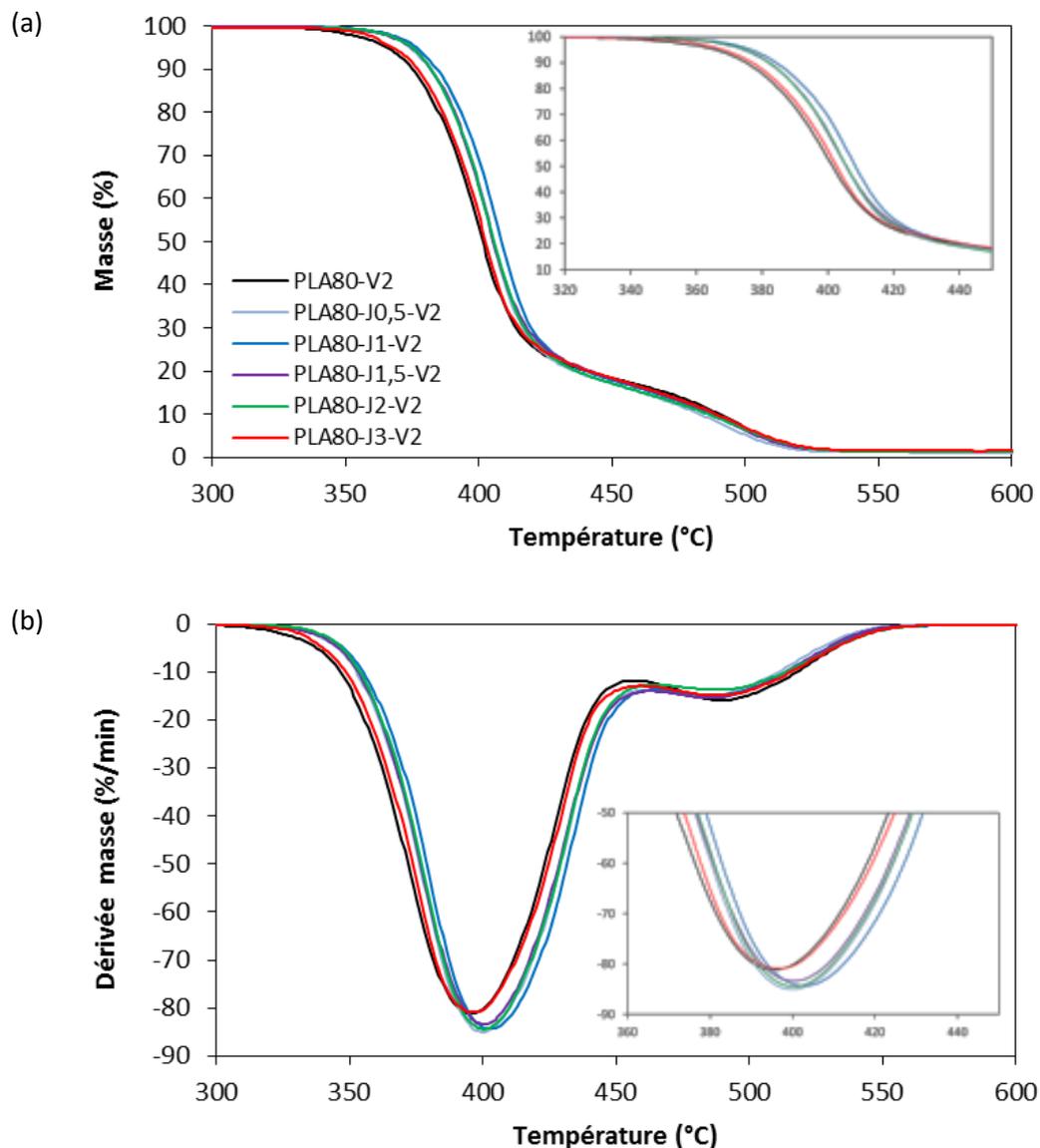


Figure 92 : Dégradation thermique des PLA80-Jx obtenue par ATG : (a) courbes ATG, (b) dérivée de la masse

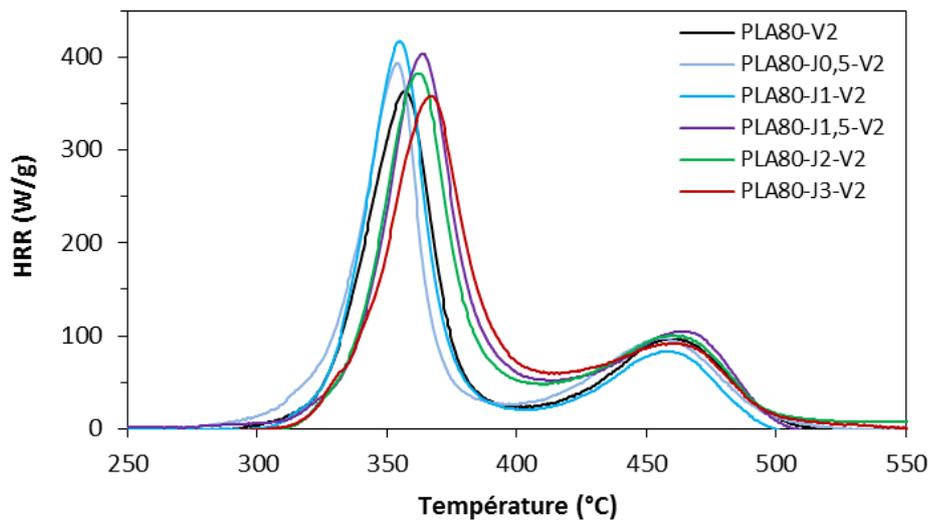


Figure 93 : Dégradation thermique des PLA80-Jx obtenue par PCFC

III.2. Propriétés rhéologiques

La Figure 94 a expose l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation des mélanges PLA80-Jx-V2 ($x = 0 ; 0,5 ; 1,5 ; 3$) (à titre d'information, les courbes de linéarité et de stabilité thermique des PLA80-Jx-V2 et du PLA-J4 sont visibles à l'Annexe 7).

On observe une augmentation de la viscosité complexe des mélanges compatibilisés avec le taux de Joncryn par rapport au mélange vierge, sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée. Cette évolution est en accord avec les travaux de Walha et al. et peut être associée à la réaction chimique interfaciale entre le PLA et le PA11 par l'intermédiaire du Joncryn, qui joue alors le rôle d'agent de couplage [159]. Cette réaction à l'interface provoque également un décalage du plateau newtonien vers les plus basses fréquences. Cependant, cela est valable jusqu'à un certain taux, puisque le comportement rhéologique du PLA80-J3-V2 est bien différent vu que sa viscosité est inférieure à celle du PLA80-J1,5-V2 et que le plateau newtonien a disparu. Il semble donc qu'entre 1,5 et 3% de Joncryn, les fonctions réactives des polymères soient saturées et que du Joncryn se retrouve dans la matrice sans avoir pu créer des liens covalents avec le PLA ou le PA11. Le seuil de saturation se situe donc entre 1,5 et 3% de Joncryn, plus probablement à 2% comme nous avons pu le constater lors de l'étude des propriétés des PLA-Jx (cf. § I.3.).

Une hausse du module de conservation des mélanges compatibilisés en fonction du taux de Joncryn est également relevée (cf. Figure 94 b). L'ajout de Joncryn réactif qui allonge les chaînes de PLA et crée des liens entre le PLA et le PA11 a ainsi pour effet de rendre le matériau plus élastique.

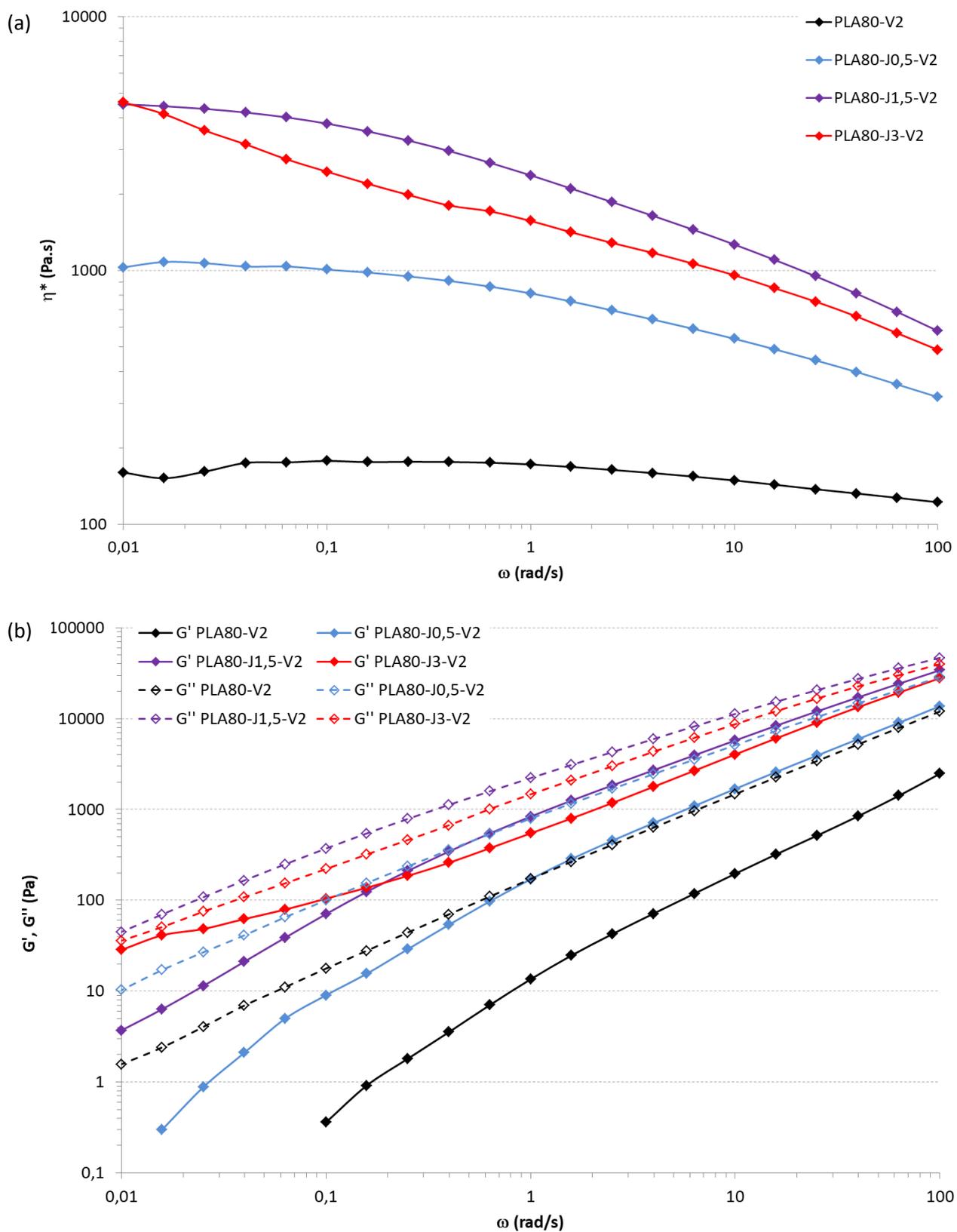


Figure 94 : Courbes de viscosité complexe (a) et des modules (b) des PLA80-Jx-V2 (x = 0 ; 0,5 ; 1,5 ; 3)

III.3. Propriétés mécaniques

Comme nous avons pu le voir au Chapitre 3 (§ I.4., p.130-131), l'introduction de PA11 dans le PLA pour constituer le mélange PLA80 n'a pas permis d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques du PLA telle que la déformation à la rupture. Cela s'explique sans aucun doute par l'immiscibilité de ces deux polymères et de la mauvaise qualité de l'interface qui en résulte.

L'ajout de Joncryl à hauteur de 4% pour allonger les chaînes de PLA conduit à une hausse modérée de la ductilité du PLA pur, puisqu'une augmentation de son allongement à la rupture passant de 2,1 à 4,3% est constatée (cf. Tableau 33). De plus, ce PLA modifié Joncryl PLA-J4 présente une contrainte maximale plus importante que le PLA.

Le mélange du PLA-J4 avec le PA11 permet d'augmenter significativement l'allongement à la rupture jusqu'à 9,8% alors que celui du mélange de référence est de 2,4%. Cela se manifeste surtout pour les mélanges PLA80-J2-V2 et PLA80-J3-V2, dont le comportement mécanique est de type ductile, alors que les autres mélanges ont un comportement fragile (cf. Figure 95). On note également une légère hausse de 5 à 7 MPa de la contrainte maximale pour les mélanges compatibilisés, en comparaison de celle du mélange vierge. En revanche, aucune évolution sensible du module d'Young n'est à remarquer.

De tels résultats indiquent bien que l'adhésion interfaciale entre le PLA et le PA11 est nettement améliorée, par le biais de la réaction de ces polymères avec le Joncryl. Afin de conforter cette explication, nous avons observé au MEB la morphologie des profils de rupture des éprouvettes haltères testées en traction (cf. Figures 96 et 97).

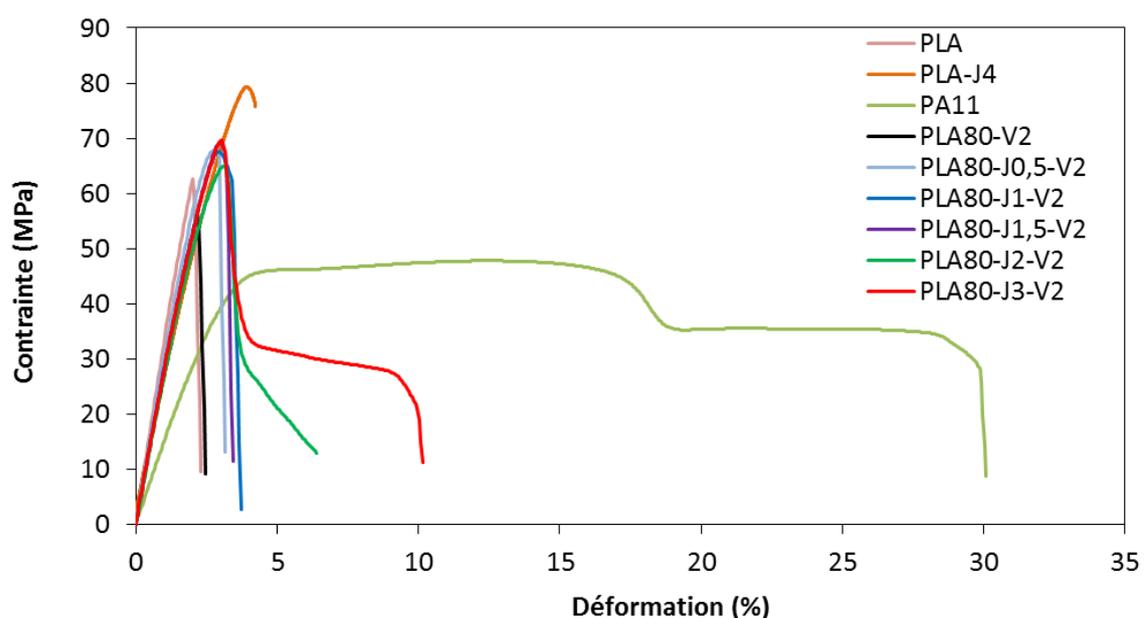


Figure 95 : Courbes de traction des mélanges PLA80-Jx-V2 et de leurs polymères constitutifs

Tableau 33 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA80-Jx-V2 et de leurs polymères constitutifs

	E (MPa)	σ_m (MPa)	ε_m (%)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
PLA	3817 ± 436	65,7 ± 5,3	2,1 ± 0,3	65,7 ± 5,3	2,1 ± 0,3
PLA-J4	3329 ± 653	79,1 ± 0,9	4,0 ± 0,1	75,7 ± 1,4	4,3 ± 0,3
PA11	1499 ± 110	46,5 ± 1,5	12,1 ± 0,5	28,9 ± 0,8	24,5 ± 3,9
PLA80-V2	3333 ± 342	61,7 ± 4,0	2,4 ± 0,2	61,7 ± 4,0	2,4 ± 0,2
PLA80-J0,5-V2	3220 ± 397	68,0 ± 0,9	2,7 ± 0,1	66,4 ± 1,5	2,9 ± 0,1
PLA80-J1-V2	2535 ± 442	68,2 ± 0,7	3,0 ± 0,1	40,8 ± 24,3	5,7 ± 2,7
PLA80-J1,5-V2	2658 ± 213	68,8 ± 1,7	3,0 ± 0,1	67,0 ± 1,9	3,1 ± 0,1
PLA80-J2-V2	2882 ± 318	67,6 ± 2,2	3,0 ± 0,0	33,0 ± 23,1	6,9 ± 3,1
PLA80-J3-V2	2959 ± 204	66,8 ± 2,7	3,0 ± 0,0	20,6 ± 0,8	9,8 ± 1,5

En comparaison du mélange vierge PLA80-V2, on observe que les phases dispersées de PA11 dans tous les mélanges compatibilisés sont allongées, étirées. Cet allongement est d'autant plus important que le taux de Joncryl est élevé. On peut distinguer deux cas de figures :

- 1) Entre 0,5 et 1,5% de Joncryl : Les phases dispersées de PA11 s'étirent individuellement mais pas la matrice PLA, à cause de son comportement fragile intrinsèque et par manque d'adhésion interfaciale, ce qui crée une rupture apparaissant comme nette, fragile
- 2) Pour 2 et 3% de Joncryl : Les phases dispersées de PA11 s'étirent conjointement à la matrice PLA, ce qui forme des fibres et engendre une rupture ductile.

Ces deux configurations sont en parfait accord avec les comportements mécaniques observés pour les mélanges compatibilisés. L'amélioration de la qualité de l'interface entre le PLA et le PA11 permet aux phases dispersées de PA11 de pouvoir supporter la contrainte mécanique appliquée, et d'amener *in fine* un comportement ductile lorsque le taux de Joncryl est suffisant, c'est-à-dire supérieur à 2%.

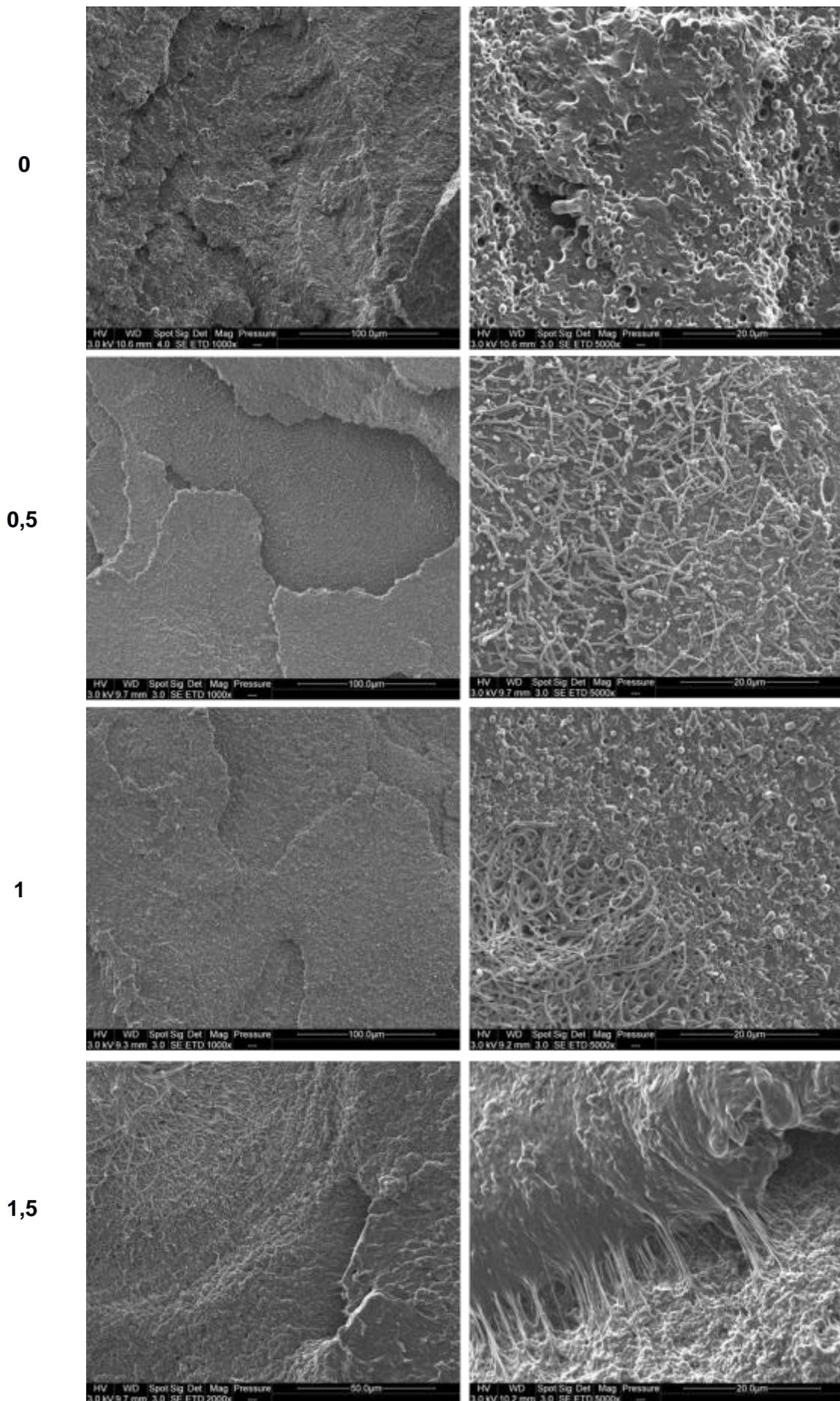


Figure 96 : Observations MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères testées en traction pour les mélanges PLA80-Jx-V2 ($0 < x < 1,5$) (cliché de gauche : vue globale ; cliché de droite : zoom)

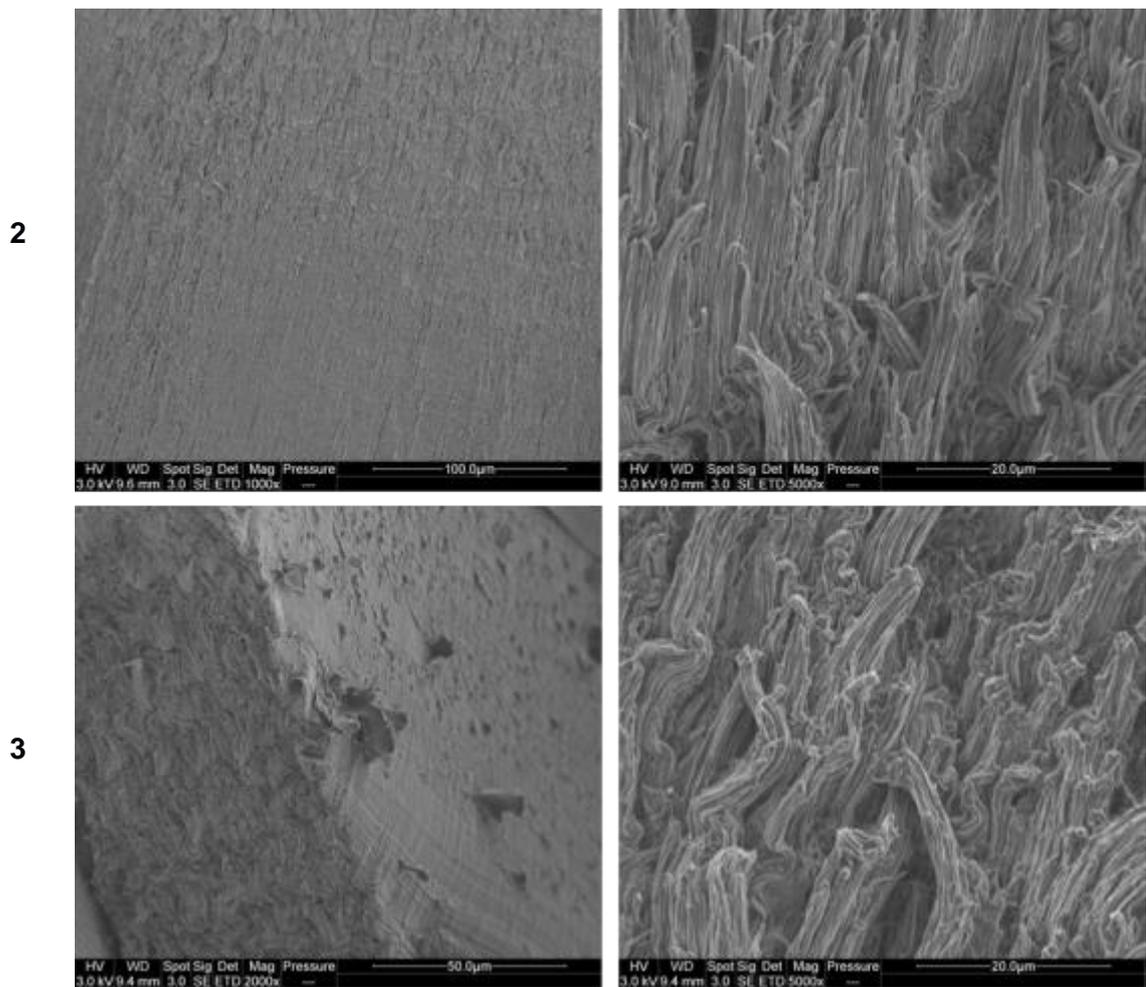


Figure 97 : Observations MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères testées en traction pour les mélanges PLA80-Jx-V2 ($x = 2 ; 3$) (cliché de gauche : vue globale ; cliché de droite : zoom)

IV. Préparation et caractérisation d'échantillons par fabrication additive

IV.1. Morphologie des filaments préparés

Nous avons examiné la morphologie des mélanges dans les filaments calibrés pour FDM préparés par extrusion mono-vis, en la comparant à celle présente dans le jonc extrudé mis en œuvre par extrusion bi-vis. Les Figures 98 et 99 exposent ainsi en coupe longitudinale (direction de l'extrusion) les clichés MEB respectivement des joncs extrudés et des filaments pour FDM des différents mélanges PLA80-Jx préparés.

Comme cela était déjà visible sur les coupes transversales des joncs extrudés, on constate que le taux de Joncryl a un effet sur le diamètre des phases dispersées de PA11 : plus ce taux est important, plus ce diamètre apparaît comme faible. Cette observation est valable aussi bien pour les joncs extrudés que pour les filaments pour FDM. Les Figures 98 et 99 montrent également qu'il existe dans certaines formulations, des phases dispersées de PA11 qui sont étirées, allongées. Celles-ci font leur apparition à 2% de Joncryl dans le cas du jonc extrudé, et sont présentes entre 1 et 3% de Joncryl dans le cas des filaments pour FDM.

En ce qui concerne les filaments pour FDM, on peut également remarquer que plus le taux de Joncryl est élevé, plus la densité et la longueur de ces phases allongées sont importantes (à l'exception du PLA80-J3-V2, où ce type de phases est rare).

L'existence de ces phases allongées peut être interprétée comme le signe d'une diminution de la tension interfaciale, le Joncryl étant un compatibilisant du mélange PLA80-V2. Mais, cela peut également être une conséquence d'une évolution du rapport de viscosité p , qui influe sur les mécanismes de coalescence et de rupture des gouttes. En effet, la matrice des mélanges PLA80-Jx-V2 se constitue de PLA et de PLA-J4. Sa viscosité diminue avec le taux de Joncryl, du fait d'une plus grande quantité de PLA-J4 plus fluide que le PLA présent, ce qui conduit à une augmentation de p , comme cela apparaît dans le Tableau 32.

Enfin, pour la formulation PLA80-J2-V2, on notera que les phases allongées présentes dans le filament pour FDM sont bien plus longues (environ 1,6 fois plus, en se basant sur des mesures directes sur les clichés MEB) que celles présentes dans le jonc extrudé du PLA80-J2-V2. Cet allongement supplémentaire des phases dispersées de PA11 dans le filament pour FDM nous montre que les conditions d'extrusion mono-vis, pour obtenir le filament pour FDM, sont bien plus contraignantes que celles en extrusion bi-vis, pour obtenir le jonc suite à la mise en œuvre du mélange.

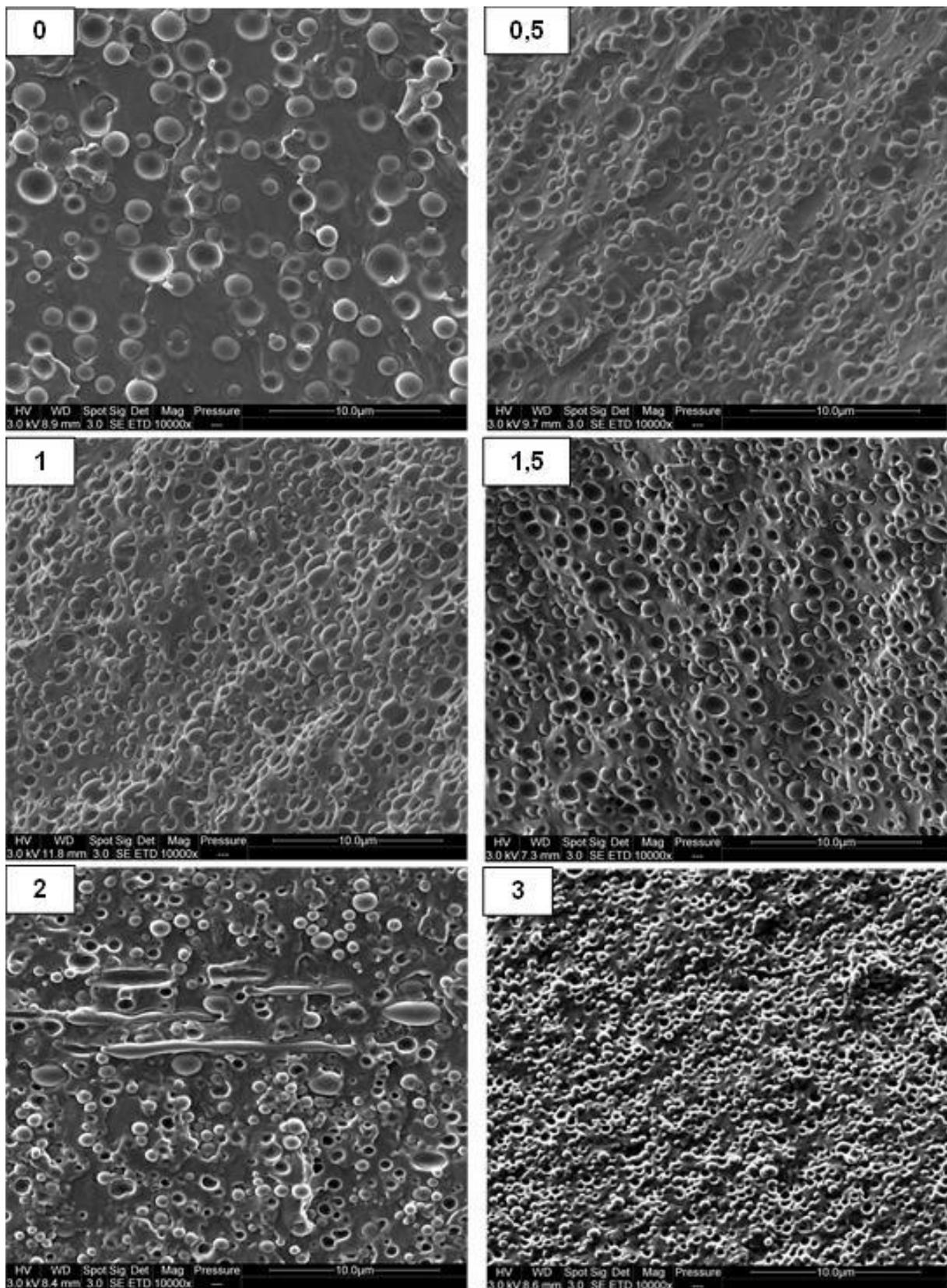


Figure 98 : Observations MEB en coupe longitudinale des joncs extrudés par extrusion bi-vis des mélanges PLA80-Jx préparés

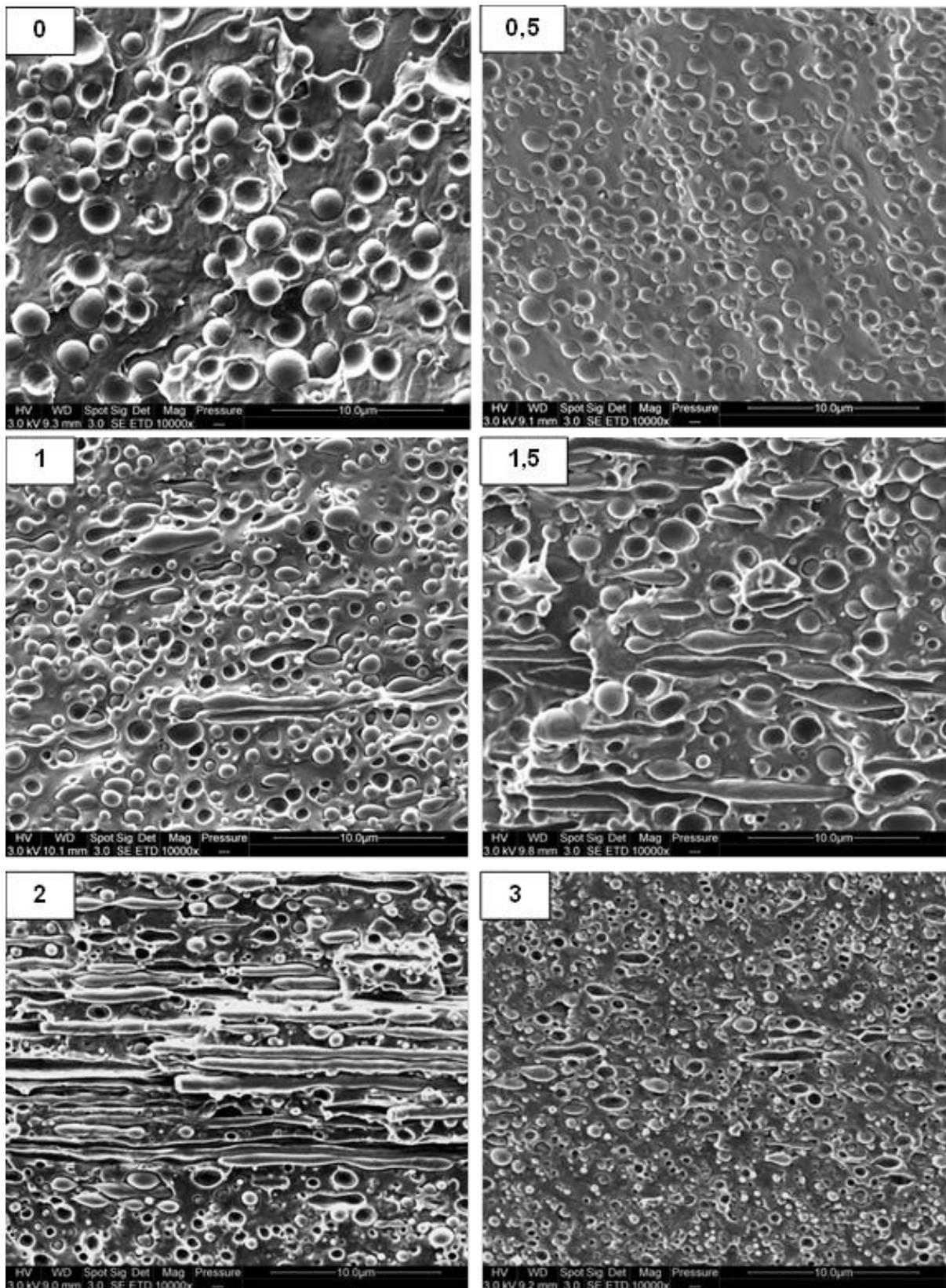


Figure 99 : Observations MEB en coupe longitudinale des filaments pour FDM préparés par extrusion mono-vis des mélanges PLA80-Jx préparés

IV.2. Propriétés mécaniques

IV.2.1. Résultats en traction

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 100, toutes les formulations préparées par FDM ont un comportement mécanique fragile, y compris pour les mélanges PLA80-J2-V2 et PLA80-J3-V2 qui présentaient un comportement ductile lorsqu'ils avaient été caractérisés après mise en œuvre par injection (cf. § III.3.). Comme cela a été observé pour les échantillons mis en forme par injection, nous pouvons noter, que l'allongement à la rupture et la contrainte maximale ont tendance à augmenter avec la hausse du taux de Joncryn, jusqu'à atteindre au maximum 58,8 MPa et 3,3% respectivement pour le mélange PLA80-J2-V2 (cf. Tableau 34). En comparaison du mélange vierge, on peut également remarquer une hausse du module d'Young, surtout pour les mélanges PLA80-J2-V2 et PLA80-J3-V2, présentant un module d'Young supérieur à 3000 MPa.

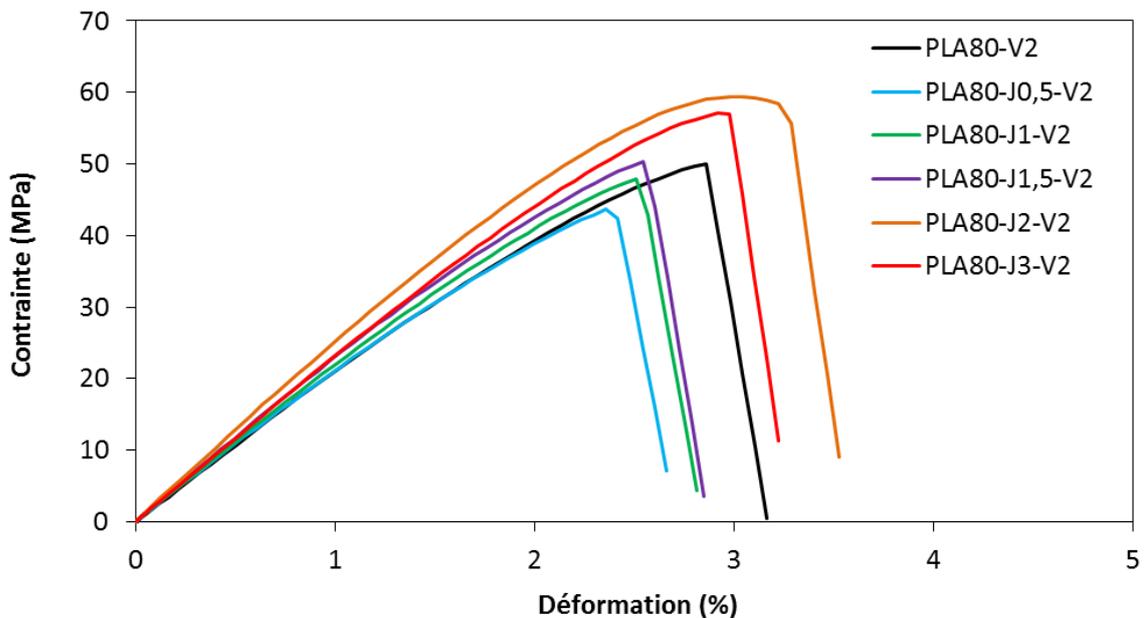


Figure 100 : Courbes de traction des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par FDM

Tableau 34 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par FDM

	E (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PLA80-V2	2636 ± 272	48,2 ± 3,3	2,9 ± 0,3	48,2 ± 3,3	2,9 ± 0,3
PLA80-J0,5-V2	2738 ± 197	45,4 ± 2,8	2,5 ± 0,2	45,4 ± 2,8	2,5 ± 0,2
PLA80-J1-V2	2804 ± 299	48,4 ± 3,4	2,6 ± 0,2	48,4 ± 3,4	2,6 ± 0,2
PLA80-J1,5-V2	2661 ± 307	48,3 ± 1,4	2,5 ± 0,1	48,3 ± 1,4	2,5 ± 0,1
PLA80-J2-V2	3201 ± 44	58,8 ± 3,7	3,1 ± 0,1	57,8 ± 3,1	3,3 ± 0,2
PLA80-J3-V2	3376 ± 64	57,1 ± 1,2	2,9 ± 0,1	57,1 ± 1,2	2,9 ± 0,1

En comparaison des échantillons préparés par injection, les échantillons préparés par FDM présentent une contrainte maximale et un allongement à la rupture bien inférieurs (cf. Figure 101). Les effets sont plus contrastés pour le module d'Young. Différents facteurs, liés au procédé de fabrication additive et à la morphologie des échantillons obtenus, peuvent être mis en avant pour expliquer cet écart de comportement.

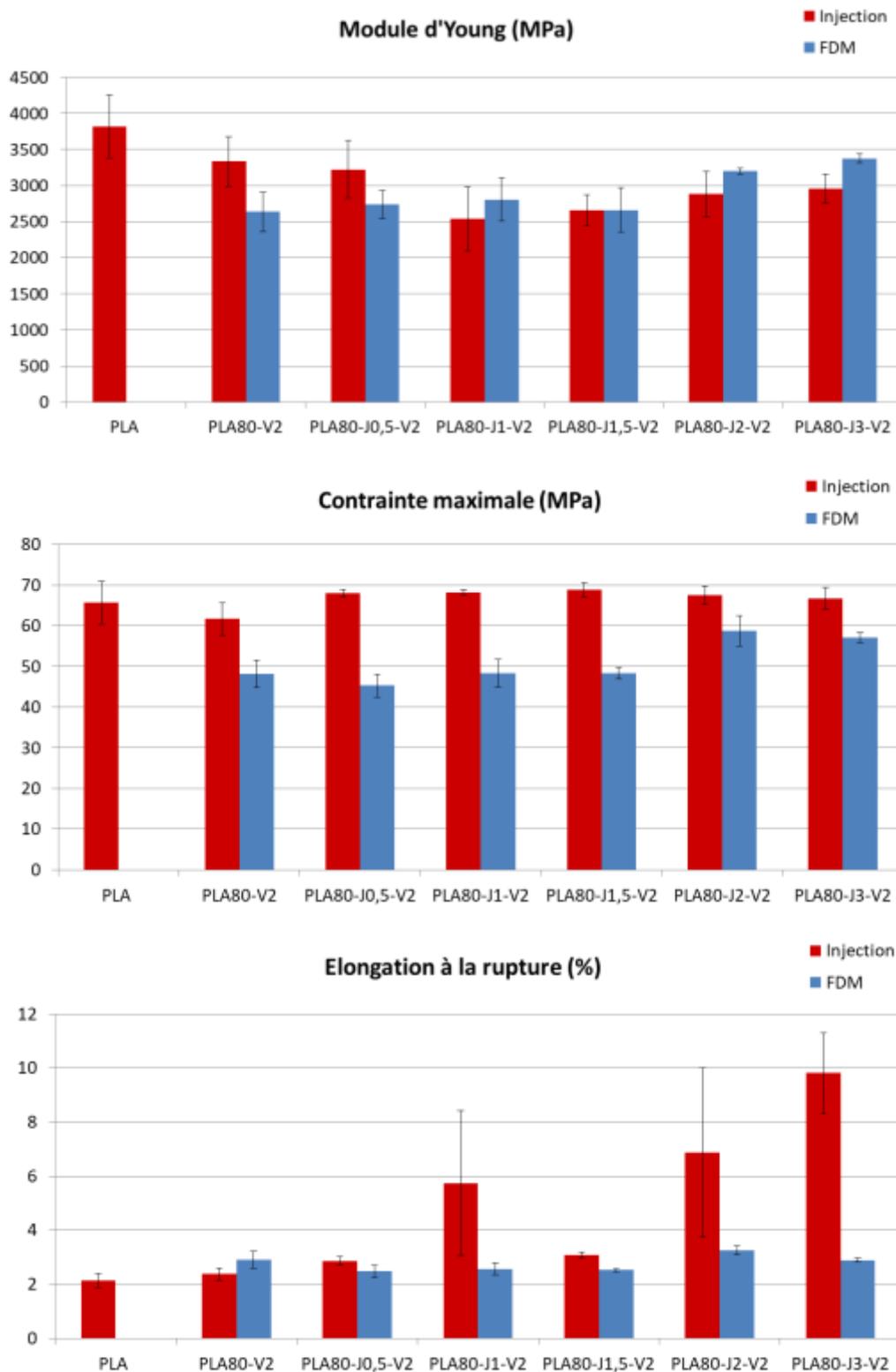


Figure 101 : Comparaison des résultats de traction des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par injection et par FDM

Le premier à prendre en considération est l'adhésion entre les phases polymères, puisque comme nous l'avons vu précédemment, ce sont les phases dispersées de PA11 qui supportent la contrainte mécanique subie par le matériau. Le transfert de contrainte s'effectuant de la matrice PLA vers les phases dispersées de PA11 par le biais de leur interface, la qualité de cette interface mais également la quantité d'interfaces créées sont des paramètres clés pour assurer une adhésion suffisante entre les phases.

Les deux autres facteurs à considérer sont liés au procédé de fabrication additive FDM, à savoir l'adhésion et la porosité entre les filaments déposés. En effet, le procédé FDM consistant à déposer de la matière fondue sur un support sous la forme de fils alignés les uns à côté des autres, cela implique qu'il y ait une adhésion entre les fils déposés sur une même couche, mais également entre les fils d'une couche donnée et ceux de la couche supérieure. De plus, le filament fondu ayant été extrudé par une buse de forme ronde, le fil déposé est de forme cylindrique, ce qui emprisonne de l'air entre les fils déposés même si ces derniers fusionnent partiellement entre eux. Cela crée donc des porosités, qui sont des zones d'amorce potentielles de fissuration de la pièce produite sous l'effet d'une contrainte mécanique.

Afin de déterminer quels facteurs sont effectivement impliqués, nous avons observé la morphologie des éprouvettes haltères avant et après test de traction, mais également déterminé leur degré de porosité.

IV.2.2. Morphologie des éprouvettes préparées par FDM

À une échelle globale, on peut observer que les éprouvettes haltères préparées par FDM sont constituées par l'empilement de différentes couches, plus ou moins discernables selon les formulations (cf. Figure 102). On peut surtout remarquer la présence de vides, notamment entre les fils constituant la couche supérieure de l'éprouvette (qui n'a pas été en contact avec le plateau de l'imprimante), comme cela est par exemple visible en haut de la photo du PLA80-V2 (dénommé « 0 ») de la Figure 102, ou ceux formant les contours de l'éprouvette (cf. photo du PLA80-J1,5-V2). Des vides sont également plus ou moins perceptibles entre les fils constituant une même couche ou deux couches adjacentes.

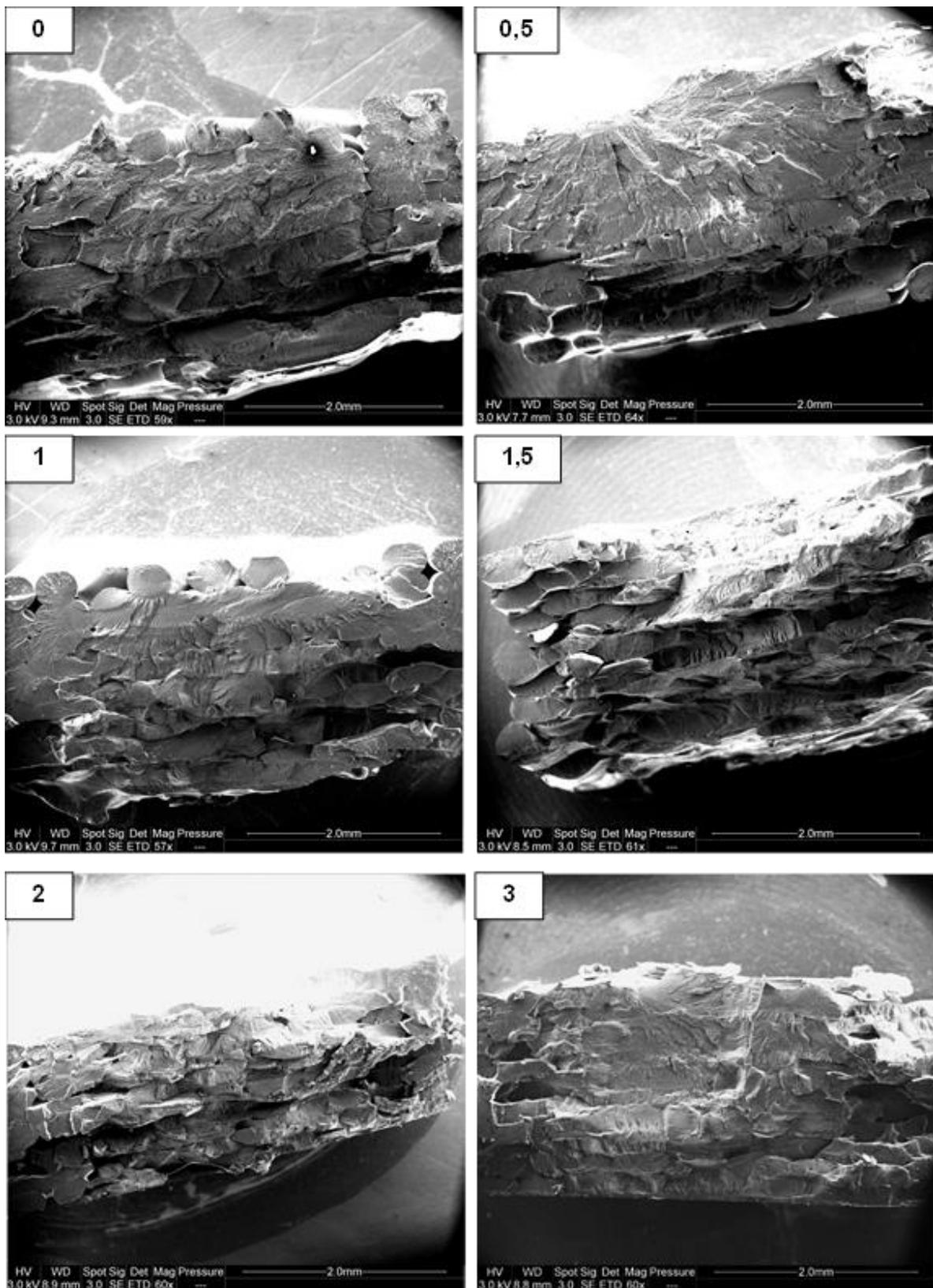


Figure 102 : Observations MEB globales des éprouvettes haltères préparées par FDM pour les mélanges PLA80-Jx-V2

À plus petite échelle, nous pouvons observer que toutes les éprouvettes haltères préparées par FDM présentent des phases allongées, de longueur variable selon le taux de Joncryl présent (cf. Figure 103). Les phases allongées les plus longues sont présentes dans le mélange PLA80-J1,5-V2. Cette observation est en relation directe avec la morphologie du filament utilisé pour produire ces éprouvettes. En effet, nous avons pu noter que de telles phases apparaissaient pour un taux de Joncryl compris entre 1 et 2%, et dans une moindre mesure dans le mélange à 3% de Joncryl (cf. Figure 99). Il est donc normal d'en retrouver dans les éprouvettes produites par FDM pour ces formulations, dans lesquelles elles paraissent plus longues comparées à celles dans le filament. On remarquera également l'existence de ce type de phases dans les éprouvettes des mélanges vierge et avec 0,5% de Joncryl, alors que les phases dispersées de PA11 dans le filament de ces mêmes formulations étaient exclusivement sphériques.

L'étirage des phases dispersées dans les éprouvettes préparées par FDM est bien plus important par rapport à celui présent dans les éprouvettes injectées (cf. Annexe 8). Cela montre que le procédé d'injection impose moins de contraintes à la matière fondue, comparé au procédé d'extrusion du filament dans la buse de l'équipement d'impression 3D couplé à l'extrusion mono-vis du filament.

Concernant les éprouvettes une fois testées en traction, on peut noter une évolution des profils de rupture en fonction du taux de Joncryl, similaire à celle qui avait été observée pour les profils de rupture des éprouvettes injectées (cf. Figures 93 et 94). En effet, un allongement des phases dispersées de PA11 est observé, d'autant plus prononcé que le taux de Joncryl est élevé dans le mélange, jusqu'à l'obtention de fibres dans les mélanges PLA80-J2-V2 et PLA80-J3-V2 (cf. Figure 104).

Dans les mélanges PLA80-J1-V2 et PLA80-J1,5-V2, on peut aussi observer un étirage de la matrice constituée de PLA-J4 et de PLA, ce qui laisse penser que le PLA-J4 a une ductilité supérieure à celle du PLA pur, comme cela a pu être effectivement relevé précédemment (cf. § III.3.).

Ces observations nous montrent une fois de plus la corrélation entre l'évolution de la morphologie et celle des comportements mécaniques observés, en fonction du taux de Joncryl. Cela n'explique pas cependant pourquoi les mélanges produits par FDM sont plus fragiles en comparaison des échantillons injectés, plus particulièrement pour les mélanges PLA80-J2-V2 et PLA80-J3-V2 qui avaient un comportement ductile en injection, malgré la morphologie particulière développée que l'on pourrait penser plus favorable à de meilleures performances mécaniques. On peut néanmoins remarquer une évolution favorable du module d'Young des mélanges PLA80-J2-V2 et PLA80-J3-V2, plus élevés que pour les échantillons injectés.

L'explication est certainement donc à chercher du côté de la porosité, dont allons maintenant décrire son évaluation et commenter les valeurs obtenues.

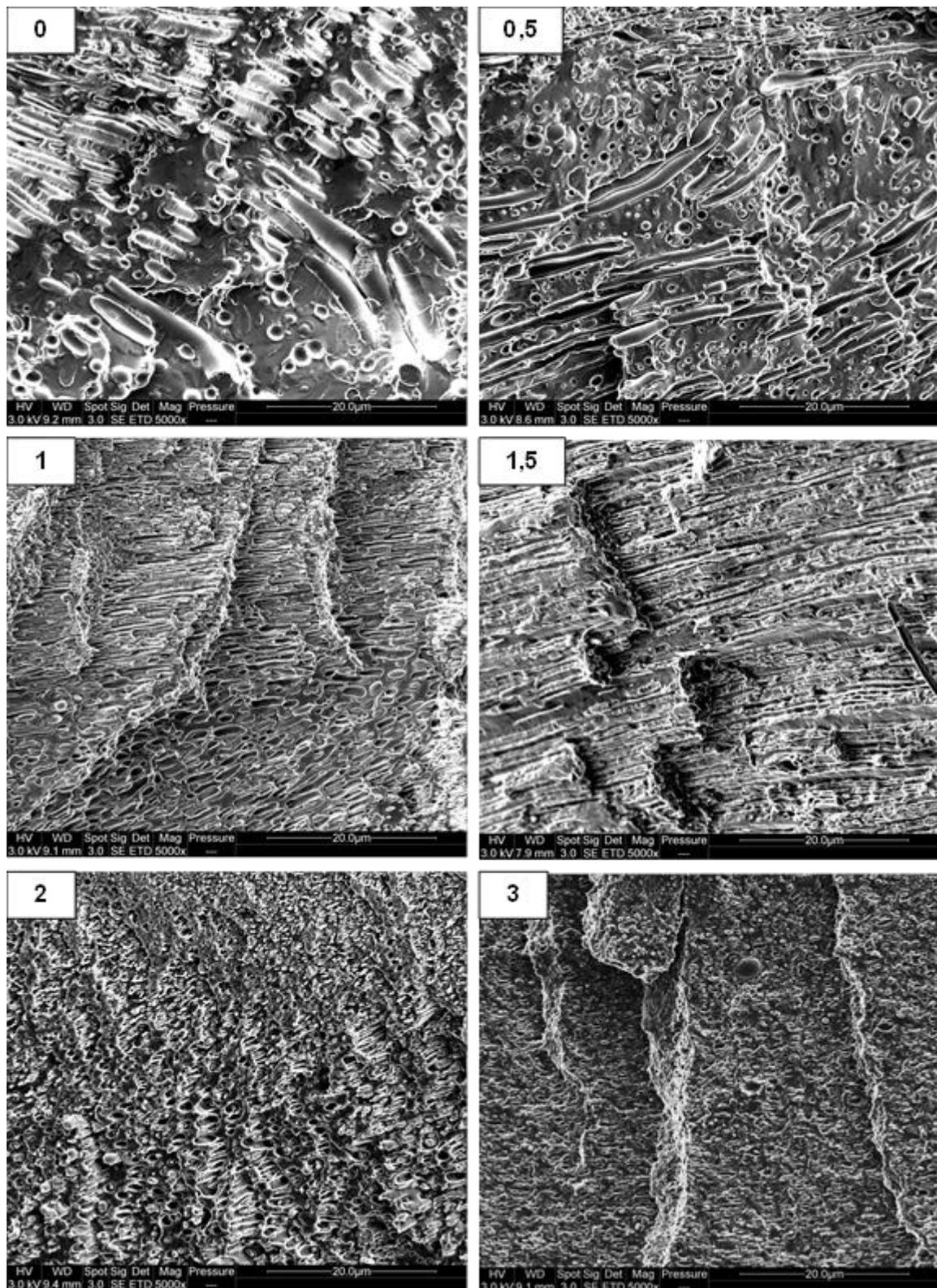


Figure 103 : Observations MEB en coupe transversale des éprouvettes haltères préparées par FDM pour les mélanges PLA80-Jx-V2

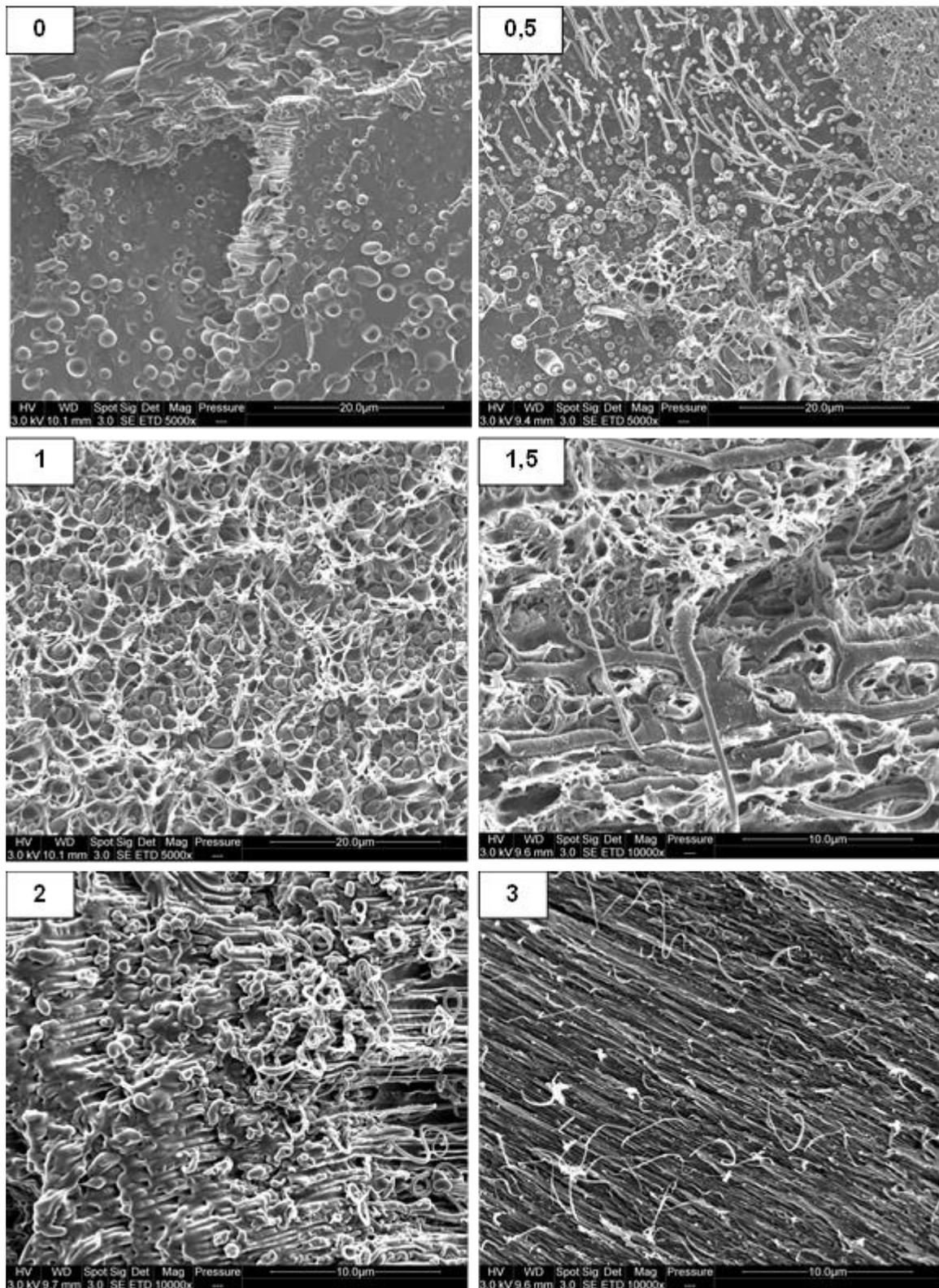


Figure 104 : Observations MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères préparées par FDM testées en traction pour les mélanges PLA80-Jx-V2

IV.2.3. Détermination de la porosité des éprouvettes préparées par FDM

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. Ces vides sont remplis par des fluides, liquides ou gaz (de l'air le plus souvent). Comme nous l'avons mentionné au Chapitre 2, § 2.II.3.1.1. (p.102-104), les pores constituent des zones potentielles de fissuration, et sont inévitablement présentes dans une pièce produite par FDM. C'est pourquoi il est essentiel de connaître le degré de porosité, autrement dit le volume de vide présent par rapport au volume total, dans une pièce produite par FDM, de sorte à juger de la fragilité intrinsèque qu'elle présentera sous l'effet d'une contrainte mécanique. Le but étant que la porosité soit la plus faible possible, elle est un indicateur d'optimisation des paramètres du procédé FDM.

La porosité d'un matériau peut-être calculée de manière simple par la formule suivante :

$$\text{Porosité (\%)} = \left[1 - \left(\frac{d_{\text{apparente}}}{d_{\text{absolue}}} \right) \right] \times 100 \quad (27)$$

d réfère à la densité du matériau, qui peut être apparente ou absolue.

➤ *Mesures de la densité apparente*

La densité apparente se définit comme le rapport entre la masse et le volume global du matériau, tel qu'il apparaît, incluant donc les porosités.

Elle a été déterminée en pesant des éprouvettes produites par FDM sur une balance (masse de l'ordre de 1,6 g) et en mesurant leurs dimensions caractéristiques (cf. Figure 44, p.101) au pied à coulisse, pour en calculer le volume exact.

➤ *Mesures de la densité absolue*

La densité absolue correspond à la densité réelle du matériau, excluant les pores.

Afin de mesurer la densité absolue des formulations étudiées, un pycnomètre a été utilisé. Cette technique consiste à introduire l'échantillon à caractériser (éprouvette FDM entière découpée en morceaux) dans une enceinte de volume connu (cf. Figure 105). Un gaz de référence (hélium) est alors injecté à une pression donnée dans cette enceinte. Ensuite, le gaz est détendu dans une deuxième enceinte de volume calibré. La pression est alors mesurée une nouvelle fois. Suivant la loi de Boyle-Mariotte, le produit de la pression par le volume du gaz est supposé constant, ce qui permet de déterminer le volume de l'échantillon connaissant le volume de l'enceinte dans laquelle il se trouve.

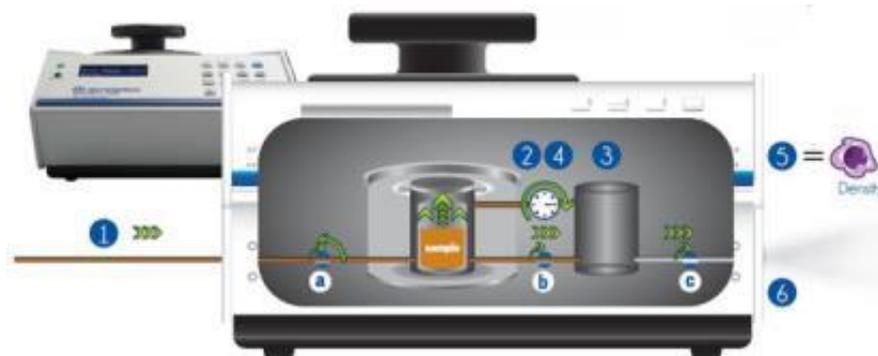


Figure 105 : Principe de fonctionnement d'un pycnomètre à hélium [315]

Les mesures des densités apparente et absolue ont été réalisées sur deux éprouvettes haltères par formulation. Le Tableau 35 récapitule les valeurs de densité absolue et de porosité ainsi déterminées.

Nous pouvons ainsi noter que la porosité des éprouvettes produites par FDM est assez importante, supérieure à 10% le plus souvent. On notera en particulier que les éprouvettes des formulations avec un taux de Joncryl compris entre 0,5 et 1,5% ont les plus fortes porosités, ce qui explique leurs moins bonnes performances mécaniques observées, en comparaison des éprouvettes injectées.

Tableau 35 : Porosité et densité absolue des mélanges PLA80-Jx-V2 préparés par FDM

	Porosité (%)	Densité absolue (g/cm³)
PLA80-V2	9,91 ± 0,29	1,1981 ± 0,0007
PLA80-J0,5-V2	16,66 ± 2,61	1,1986 ± 0,0033
PLA80-J1-V2	19,93 ± 0,60	1,2006 ± 0,0015
PLA80-J1,5-V2	17,19 ± 6,48	1,2026 ± 0,0003
PLA80-J2-V2	7,47 ± 4,90	1,1974 ± 0,0007
PLA80-J3-V2	12,86 ± 0,37	1,1945 ± 0,0057

La formation de porosités dans une éprouvette produite par FDM peut provenir de différents facteurs lors du dépôt de fil fondu. On peut tout d'abord penser que la viscosité de la matière fondue va influencer la manière dont le fil fondu va se déposer. Si la matière est visqueuse, elle va former un cylindre « compact » qui se déformera peu et pourra difficilement venir fusionner avec le fil voisin, ce qui laissera une zone remplie d'air entre les deux fils déposés, alors que si la matière est plutôt fluide, cette poche d'air ne se créera pas ou du moins sera moins importante, la matière s'étalant davantage et étant plus en mesure de venir fusionner avec le fil voisin.

La cristallisation de la matière déposée et le degré de cristallinité X_c obtenu peuvent également être des facteurs de formation de porosité, et de perte de propriété mécaniques. En effet, si la matière déposée a une cinétique de refroidissement rapide et possède un haut X_c après refroidissement, cela favorisera la rétraction du fil déposé qui aura plus de mal à venir fusionner avec le fil voisin. Comme cela a été évoqué précédemment, plus X_c sera élevé, plus la pièce produite sera rigide et fragile.

V. Conclusion

Après une synthèse bibliographique dédiée à la réactivité du Joncryl, copolymère époxy multifonctionnel et allongeur de chaînes, avec les polyesters, le PLA en particulier, et les polyamides, nous avons vérifié sa réactivité avec le PLA et le PA11. Par le biais d'analyses IRTF, SEC, DSC, ATG et PCFC, mais également du couple dans l'extrudeuse bi-vis lors de la mise en oeuvre, de PLA et PA11 modifiés avec différents taux de Joncryl, nous avons montré que le Joncryl réagissait bien plus favorablement avec le PLA qu'avec le PA11. Une fois ce constat posé et sur la base des travaux de Walha et al. [159], nous avons observé que le fait d'allonger les chaînes de PLA avec 4%_m de Joncryl, puis d'ajouter ce PLA modifié Joncryl (PLA-J4) en tant que mélange-maître avec le PA11, était la meilleure voie pour constituer des mélanges à matrice PLA80 avec une fine morphologie, signe d'une meilleure émulsification du système. L'estimation de la tension interfaciale par le biais du modèle de Wu montre une diminution de celle-ci avec le taux de Joncryl, en comparaison de celle du mélange de référence PLA80-V2, nous permettant d'en conclure que le Joncryl a également un effet compatibilisant sur le mélange étudié.

Les propriétés de ces mélanges compatibilisés, PLA80-Jx-V2, contenant de 0,5 à 3%_m de Joncryl, ont été caractérisées, dans l'optique d'évaluer le degré de compatibilisation du Joncryl et d'en étudier les effets sur ces propriétés. Les analyses thermiques mettent en lumière le fait que la structure de chaînes allongées et branchées du PLA modifié Joncryl impactent la cristallisation du mélange PLA80 ainsi que sa stabilité thermique. Cette dernière est d'autant plus améliorée que le taux de Joncryl est important. L'évolution des propriétés rhéologiques et mécaniques suivent la même tendance.

En effet, lors d'essais dynamiques en fréquence, une hausse de la viscosité complexe et du module de conservation des mélanges PLA80-Jx par rapport au mélange vierge PLA80, sur l'ensemble de la gamme de fréquence étudiée, a été constatée jusqu'à 1,5% de Joncryl. Cette évolution, surtout marquée à basse fréquence, peut être associée à la réaction interfaciale entre le PLA et le PA11 par l'intermédiaire du Joncryl. Néanmoins, il faut signaler qu'au-dessus de ce taux (à 3% plus précisément), nous avons constaté une légère diminution de η^* et de G' , qui révèle certainement un excès de Joncryl n'ayant pas réagi, les fonctions réactives du PLA et du PA11 étant saturées. Les essais en traction montrent une nette amélioration des propriétés mécaniques ultimes (contrainte maximale, allongement à la rupture) des mélanges compatibilisés, en particulier à 2 et 3%_m de Joncryl, compositions qui mettent en évidence un comportement de type ductile. Ces résultats vont également dans le sens d'une amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PLA et le PA11, via leur réaction avec le Joncryl. L'observation au MEB des profils de rupture des éprouvettes haltères testées en traction confirme cette conclusion, du fait d'un étirement des phases dispersées de PA11 d'autant plus important que le taux de Joncryl est élevé. Pour 2 et 3% de Joncryl, l'adhésion interfaciale est si forte que la matrice PLA s'étire conjointement aux phases de PA11 sous la forme de fibres, permettant une rupture ductile.

Enfin, les mélanges compatibilisés étudiés ont été utilisés pour préparer des échantillons par fabrication additive, via la technique du dépôt de fil fondu. Une étude de l'impact de ce procédé sur la morphologie et les propriétés mécaniques obtenues pour ces échantillons a été entreprise.

Elle montre tout d'abord que l'amélioration de l'adhésion interfaciale par le Joncryl entraîne, à un taux de Joncryl de 2%, un allongement des phases dispersées de PA11 dans la direction de l'extrusion du jonc obtenu par extrusion bi-vis. Cet allongement s'accroît (par le nombre et la longueur de ces phases allongées) suite à la préparation par extrusion mono-vis du filament destiné à la préparation d'échantillons par FDM, et concerne les compositions contenant 1 à 3% de Joncryl, à l'exception du PLA80-J3, où ce type de phases est rare. Les éprouvettes haltères préparées par FDM comportent de ce fait ce type de phases dispersées, dont la présence ne fait qu'augmenter dans toutes les formulations, y compris le mélange vierge, à cause de l'étirage supplémentaire du matériau induit par le procédé FDM.

Les propriétés mécaniques de ces éprouvettes en fonction du taux de Joncryl ajouté suivent la même évolution que pour les éprouvettes injectées. Cependant, les éprouvettes préparées par FDM se révèlent fragiles, y compris à 2 et 3% de Joncryl, et présentent une contrainte maximale et un allongement à la rupture bien inférieurs, comparés à ceux des éprouvettes injectées, alors que les modules d'élasticité restent voisins. Cet écart de comportement s'explique principalement par le manque d'adhésion et la porosité entre les filaments déposés au cours du procédé FDM, malgré la contribution plus élevée de la phase dispersée liée à un meilleur allongement de celle-ci dans les filaments pour FDM préparés.

Nous avons pu voir que le Joncryl améliorait sensiblement les propriétés mécaniques à hauteur de 3% dans le mélange, surtout pour des échantillons injectés. C'est pourquoi nous avons retenu ce mélange, dont nous allons chercher à améliorer la réaction au feu par incorporation de systèmes retardateurs de flamme adaptés, avec également l'élaboration de compositions par fabrication additive.

Chapitre 5

**Impact de nanoparticules
de phyllosilicates ou de silice
sur le comportement au feu et sur les
propriétés thermiques et mécaniques
du mélange compatibilisé**

I. Introduction

L'amélioration de la stabilité thermique et de la réaction au feu des polymères constitue depuis longtemps un sujet de recherche d'intérêt, y compris pour les polymères biosourcés comme le PLA, afin de pouvoir les utiliser dans des applications durables et exigeantes, telles que les transports ou l'électronique tout en conservant leurs propriétés mécaniques. Comme cela a été décrit au Chapitre 1, différentes stratégies d'ignifugation ont été développées, surtout pour le PLA, principalement par l'ajout de composés retardateurs de flamme (RF) usuels, mais également de systèmes RF innovants relatifs à des combinaisons avec des nanoparticules. Les surfaces spécifiques et facteurs de forme élevés de ces dernières sont susceptibles de promouvoir des effets barrière et d'exercer des processus catalytiques sur la décomposition des polymères.

Nos travaux ont montré jusqu'à présent que l'ajout de PA11 dans le PLA, pour constituer le mélange PLA80, amène à une légère amélioration de la stabilité thermique et de la ductilité du PLA. Afin d'accentuer ces effets, l'incorporation de nanoparticules de silice et d'un copolymère réactif Joncryl a été testée. Par le biais de processus de compatibilisation, autrement dit de baisse de la tension interfaciale, une réduction notable de la taille des phases dispersées de PA11 et une amélioration de leur adhésion avec la matrice PLA a été constatée. Ces effets sur la morphologie du mélange PLA80 ont conduit *in fine* à une amélioration des propriétés mécaniques ultimes à la rupture et de la stabilité thermique de mélanges, additivés par le Joncryl. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mélange PLA80-J3-V2, dont nous allons chercher à améliorer la réaction au feu par incorporation de nanoparticules et de systèmes RF.

Pour parvenir à cet objectif, deux stratégies ont été testées. La première consiste en l'ajout de nanoparticules de silice ou de phyllosilicates. Ces derniers sont fréquemment utilisés et reconnus pour apporter des effets barrières significatifs. Nous étudierons dans cette partie l'effet de la quantité et de la nature des nanoparticules introduites. La seconde stratégie consiste en l'ajout combiné de nanoparticules phyllosilicates (nanoargiles) et de systèmes RF. Nous examinerons les effets de synergie qui peuvent exister entre ces deux types d'ajouts minéraux.

II. Nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice

II.1. Morphologie

Une bonne dispersion (pas de formation d'agrégats) des nanoparticules dans une matrice polymère est un point essentiel à l'obtention de bonnes propriétés pour le nanocomposite formé. Dans le cadre de notre étude, elle permettra de s'assurer de l'obtention de propriétés mécaniques et de dégradation thermique et au feu optimales. C'est pourquoi nous avons observé par MEB la morphologie des différentes formulations contenant des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice, dans les plaques destinées au test de cône calorimètre produites par injection. Les clichés produits, visibles Figures 106 et 107, montrent que les nanoparticules sont assez bien dispersées dans les échantillons observés, celles-ci ne formant pas d'agrégats (des images complémentaires en contraste de phase sont visibles en Annexes 9 et 10 pour en juger).

Par le biais de ces images en topographie, nous pouvons également déterminer la localisation des charges dans les mélanges nanocomposites. Comme nous avons pu le décrire dans le Chapitre 1, la localisation d'une nanoparticule dans un mélange de polymères est un paramètre déterminant pour expliquer la modification des propriétés de l'une ou l'autre des phases, et donc du mélange nanocomposite. On peut tout d'abord noter que la sépiolite, présente sous forme d'aiguilles, se localise principalement dans les phases dispersées de PA11, même si une partie peut apparaître dans la matrice PLA. En effet, on distingue que certaines nanoparticules de sépiolite transpercent des phases dispersées de PA11 dans laquelle elles sont présentes, car elles sont de plus grande dimension que celles-ci (cf. flèches bleues claires Figure 106). Cela est en accord avec les observations de Nuzzo et al. [164]. D'après d'autres travaux de ces mêmes auteurs [163], portant sur le mélange PLA/PA11 à différentes compositions, nous pouvons considérer que les nanoparticules de C30B sont également localisées dans les phases dispersées de PA11. Enfin, les nanoparticules de silice A200 paraissent se localiser dans la matrice PLA, mais elles pourraient également être en partie présentes dans les nodules de PA11, au vu des observations exposées au Chapitre 3. Les nanoparticules de silice R805 sont par contre bien visibles à la surface des nodules de PA11, comme cela a pu être observé au Chapitre 3.

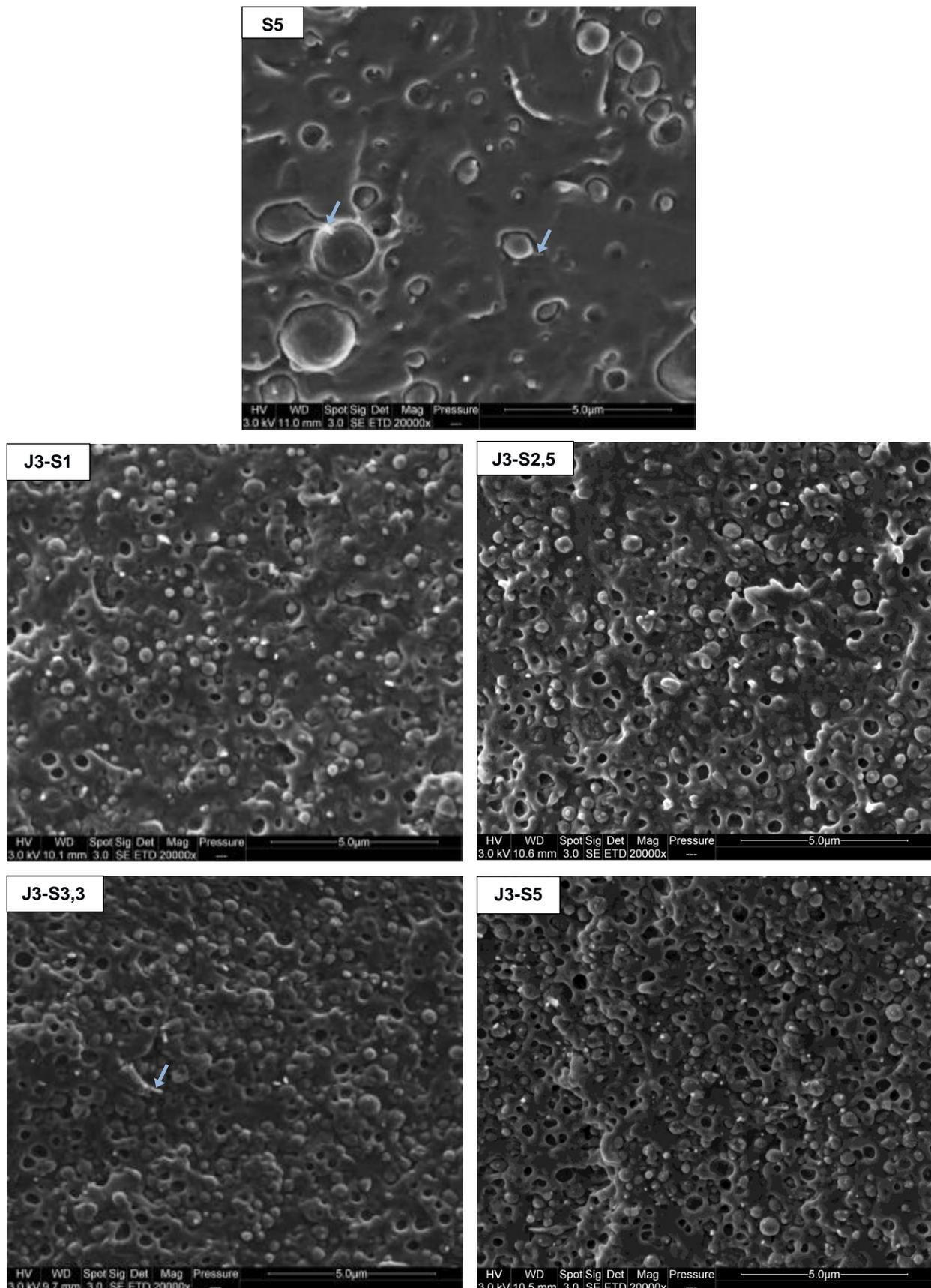


Figure 106 : Observations MEB des nanocomposites ignifugés par de la sépiolite

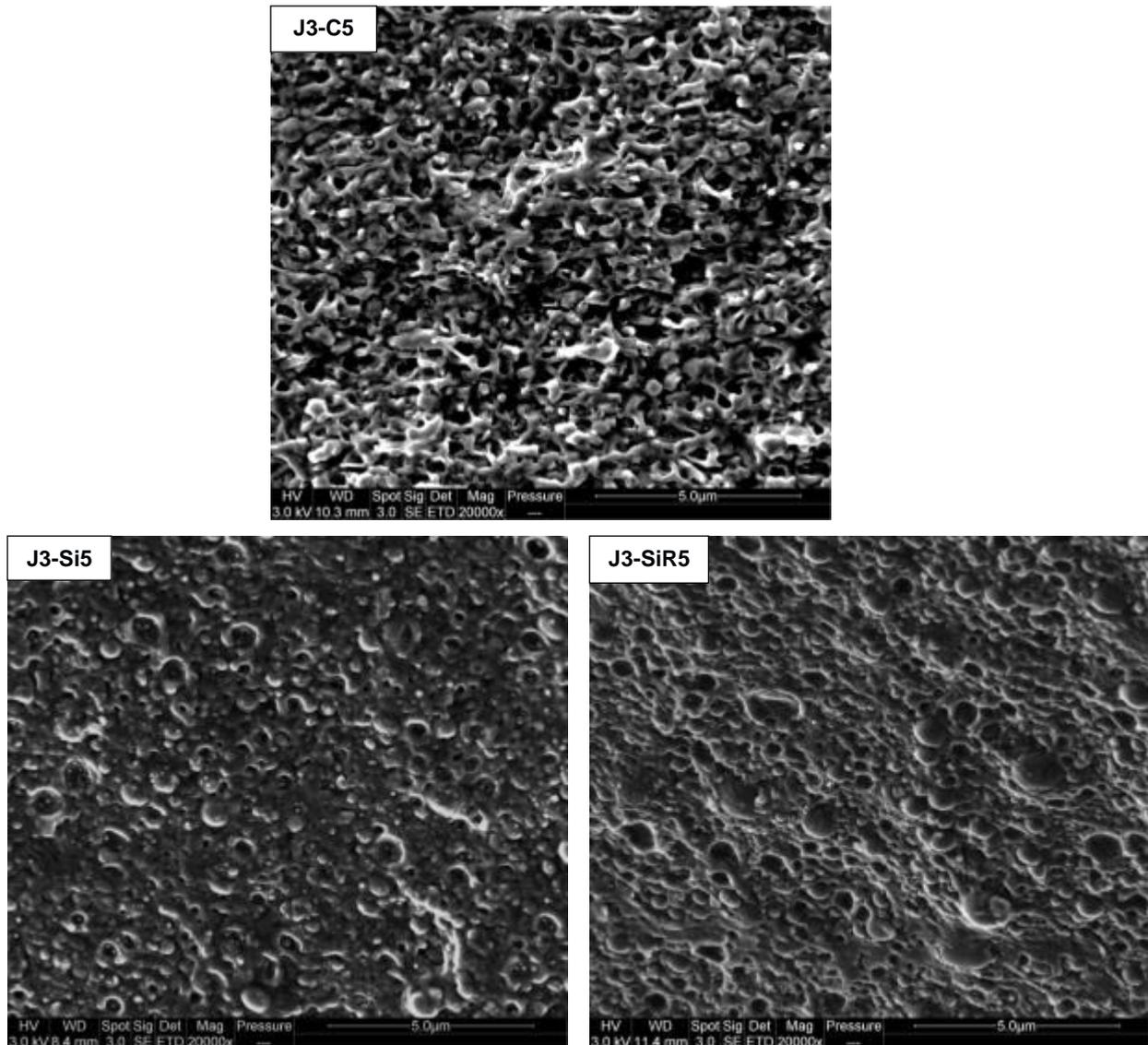


Figure 107 : Observations MEB des nanocomposites ignifugés par de la C30B ou de la silice

Afin de juger de l'état de dispersion de la C30B et de sa configuration (exfoliée, intercalée) dans le nanocomposite PLA80-J3-C5, nous avons analysé par DRX la structure cristalline de ce nanocomposite et comparé avec la structure de la C30B (cf. Figure 108).

Le spectre de la C30B présente un pic intense à $2\theta = 4,8^\circ$ correspondant à la réflexion basale (001) et associé à une distance entre feuillets de 1,8 nm. Pour le PLA80-J3-C5, on note la présence de ce pic caractéristique de la C30B, mais translaté à $2\theta = 2,7^\circ$, correspondant à une distance entre feuillets de 3,2 nm. Il y a donc à un éloignement des plans de diffraction, signe d'une intercalation. La présence d'un pic à $2\theta = 5,7^\circ$ laisse néanmoins penser qu'une partie de la C30B n'est pas intercalée par les chaînes polymères de PLA et/ou PA11, la distance entre feuillets associée à ce pic étant de 1,6 nm.

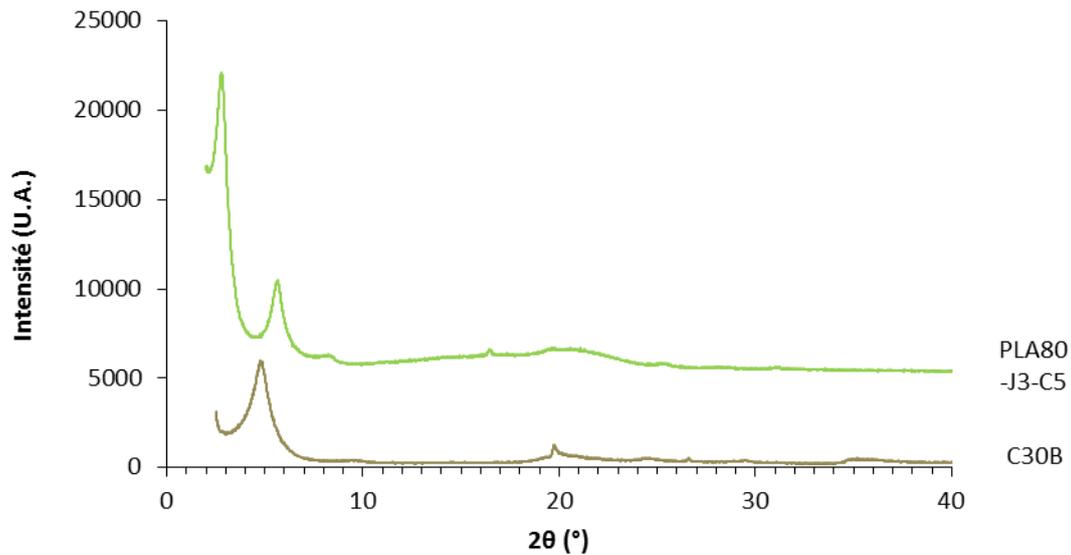


Figure 108 : Diffractogrammes de la C30B et du PLA80-J3-C5
(U.A. = Unité arbitraire)

II.2. Propriétés thermiques

II.2.1. Analyse thermogravimétrique

Le PLA80-J3 possède un comportement thermique quasi identique à celui du mélange PLA80-V2, comme cela a pu être observé au Chapitre 4 (cf. § III.1., p.181-182). Lorsque de la sépiolite est introduite dans le PLA80-J3, on constate que plus le taux de sépiolite est élevé, plus la perte de masse finale est faible (cf. Figure 109). Cela s'explique simplement par le fait que seule la sépiolite n'est pas ou peu dégradée au cours de l'essai (perte de 15% d'eau environ), contrairement aux polymères constitutifs et au Joncryl qui se décomposent quasi intégralement.

On constate également que la température de dégradation associée à chaque phase, T_1 pour le PLA et T_2 pour le PA11, augmente d'autant plus que le taux de sépiolite introduit est important (cf. Tableau 36). Cela est davantage le cas pour la phase PLA, puisque sa température de dégradation augmente de 9°C en présence de 5% de sépiolite dans le mélange, alors que celle associée à la phase PA11 n'augmente que d'environ 3°C dans le même mélange. On peut enfin noter que le comportement thermique du mélange PLA80-J3-S5 est similaire à celui du mélange PLA80-S5. Cela montre que le Joncryl contribue peu à la stabilité thermique du mélange, principalement apportée par la sépiolite.

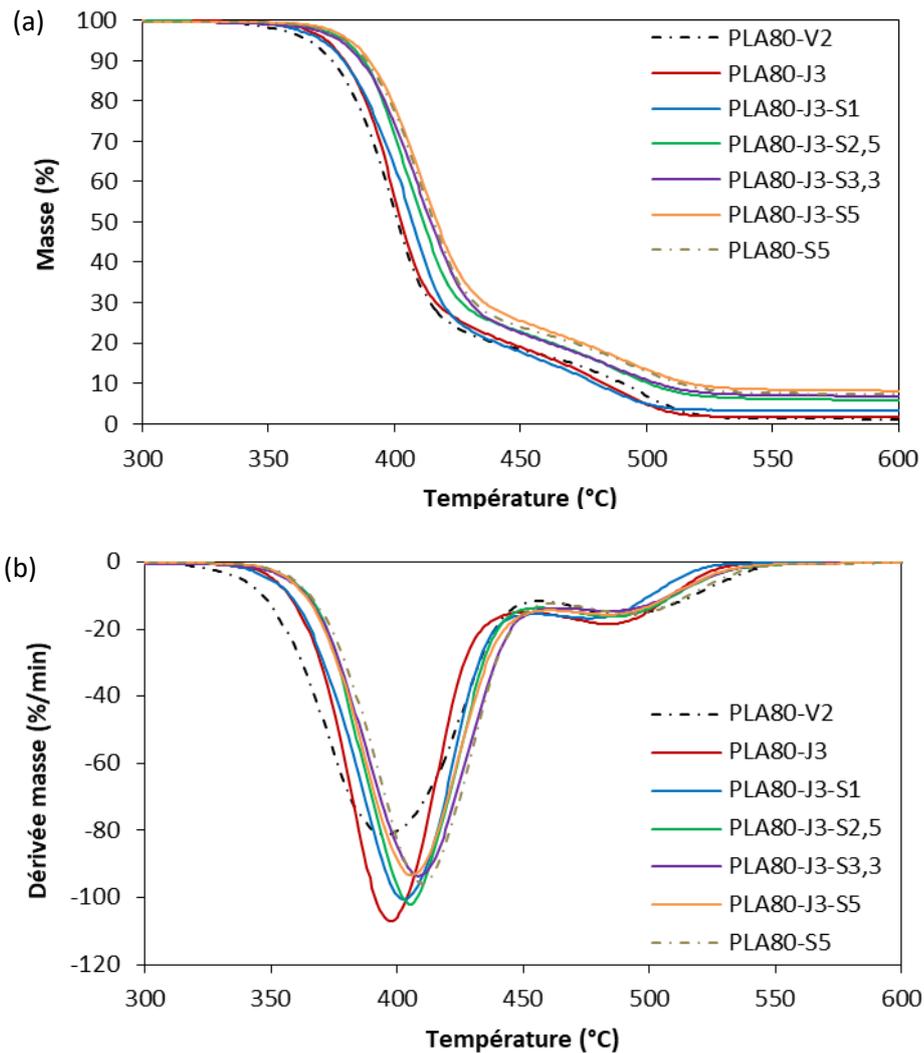


Figure 109 : Courbes ATG (a) et dérivée de la masse (b) obtenues pour les nanocomposites comportant de la sépiolite

Tableau 36 : Résultats obtenus par ATG pour les nanocomposites comportant des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice

	T ₁ DTG (°C)	Perte masse (%)	T ₂ DTG (°C)	Perte masse (%)	Perte masse finale (%)	T _{95%} (°C)
<i>PLA80-V2</i>	395	34,0	489	90,2	99,0	368
<i>PLA80-S5</i>	409	38,3	499	87,1	93,7	381
<i>PLA80-J3</i>	398	35,6	490	92,1	98,9	375
<i>PLA80-J3-S1</i>	402	39,3	484	88,5	97,5	374
<i>PLA80-J3-S2,5</i>	404	36,9	489	87,7	94,9	379
<i>PLA80-J3-S3,3</i>	407	38,7	491	89,9	93,3	379
<i>PLA80-J3-S5</i>	408	38,0	492	85,6	92,6	380
<i>PLA80-J3-C5</i>	414	35,0	494	83,8	93,9	381
<i>PLA80-J3-Si5</i>	409	37,7	487	87,2	94,5	379
<i>PLA80-J3-SiR5</i>	413	40,7	485	85,7	93,3	377

Si l'on s'intéresse maintenant à la nature des nanoparticules en comparant les résultats des mélanges contenant 5% de silice ou de cloisite avec celui contenant 5% de sépiolite, on peut noter que le mélange PLA80-J3-C5 présente la meilleure stabilité thermique (cf. Figure 110). En effet, les températures associées à chaque phase polymère sont plus élevées pour ce mélange en comparaison des trois autres, avec les pertes de masse associées les plus faibles (cf. Tableau 36). On remarquera que la présence de silice R805 amène à une meilleure stabilité thermique de la phase PLA comparée à la silice A200. L'écart de comportement constaté avec les silices s'explique par le fait que le mécanisme de stabilisation thermique induite par la silice est bien différent de celui de la cloisite. En effet, la silice, nanoparticule de géométrie sphérique, restreint la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce qui est bien moins efficace que l'effet barrière apporté par la C30B, nanoparticule de géométrie lamellaire, pour limiter la dégradation thermique du matériau.

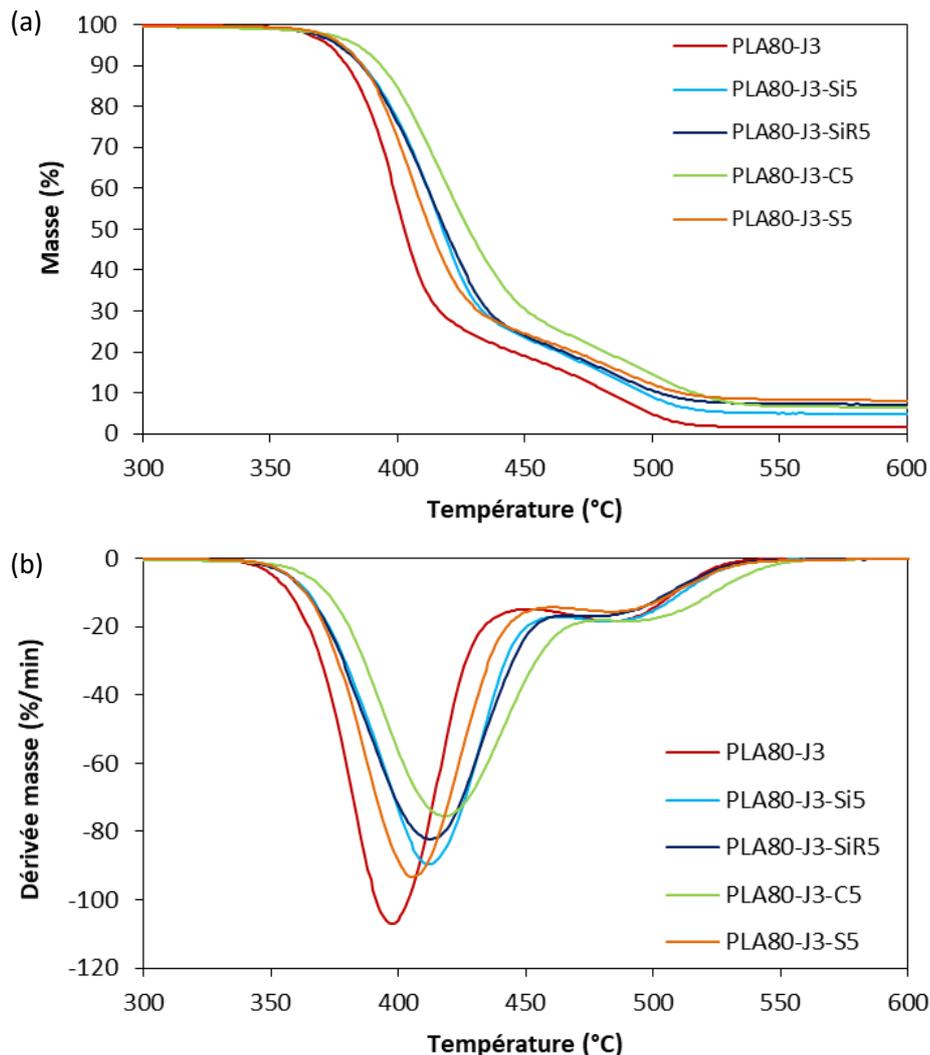


Figure 110 : Courbes ATG (a) et dérivée de la masse (b) obtenues pour les nanocomposites comportant des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice

II.2.2. Microcalorimétrie de combustion

Sous pyrolyse, l'ajout de 3% de Joncryl contribue à améliorer favorablement la dégradation thermique du mélange PLA80-V2, puisqu'un décalage significatif vers une plus forte valeur de T_1 associée à la dégradation de la phase PLA est constaté pour le PLA80-J3 (cf. Figure 111 a et Chapitre 4, § III.1., p.181-182). Contrairement aux résultats relevés en ATG, l'ajout de sépiolite au PLA80-J3 n'a que peu d'effet sur la température de dégradation associée à la matrice PLA, alors qu'elle conduit à un effet défavorable sur la phase PA11, puisqu'une baisse de T_2 est relevée (cf. Tableau 37). Concernant le pic HRR, l'intensité de celui correspondant à la phase PLA diminue avec le taux de sépiolite, alors que celle du pic HRR correspondant à la phase PA11 reste stable (à l'exception du PLA80-J3-S3,3). Cela montre que la sépiolite a essentiellement un effet favorable sur la dégradation de la matrice PLA, qui se dégrade à plus basse température que la phase dispersée PA11.

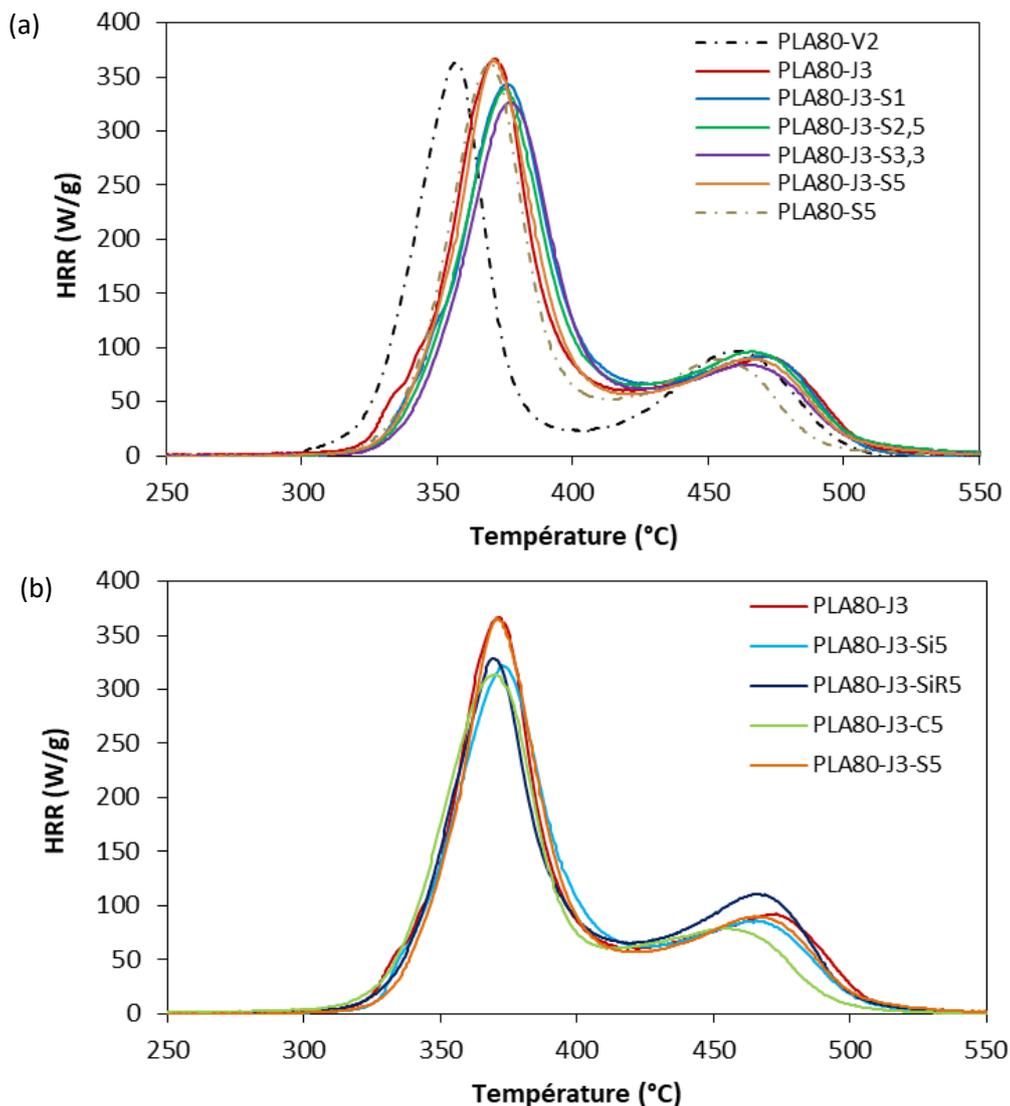


Figure 111 : Courbes PCFC obtenues pour les nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule (a) ou par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice (b)

Tableau 37 : Résultats obtenus par PCFC pour les nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice

	T ₁ (°C)	pHRR (W/g)	T ₂ (°C)	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)
PLA80-V2	356	385,6	459	98,7	18,5
PLA80-S5	367	361,3	453	88,1	19,4
PLA80-J3	373	366,1	471	95,0	21,6
PLA80-J3-S1	376	353,8	470	93,2	20,7
PLA80-J3-S2,5	375	330,8	467	95,8	20,6
PLA80-J3-S3,3	376	334,3	466	85,2	19,8
PLA80-J3-S5	373	335,1	465	93,0	20,2
PLA80-J3-C5	371	302,7	454	75,1	19,0
PLA80-J3-Si5	370	320,5	463	85,5	19,9
PLA80-J3-SiR5	372	313,6	465	95,3	19,7

De même qu'en ATG, le comportement thermique du mélange PLA80-J3-S5 est similaire à celui du mélange PLA80-S5, ce qui montre que la dégradation thermique du mélange est principalement contrôlée par la présence de la sépiolite.

En comparant les résultats des mélanges contenant 5% de nanoparticules, on peut observer que la nature de la nanoparticule incorporée a un impact sur la dégradation thermique du mélange PLA80-J3 (cf. Figure 111 b). Comme cela a été observé par ATG, on note que l'ajout de 5% de C30B au mélange PLA80-J3 améliore le plus les propriétés de dégradation thermique par rapport aux autres nanoparticules testées. Le PLA80-J3-C5 possède en effet les pHRR de plus faible intensité. Néanmoins, on peut relever que ce nanocomposite présente la T₂ la plus faible, autrement dit la C30B favorise la dégradation thermique de la phase PA11. Cette observation pourrait être attribuée à un effet catalytique de la C30B, qui en réagissant avec le PA11 dans laquelle elle est localisée, conduirait à accroître son taux de carbonnement lorsqu'il se dégrade thermiquement.

II.3. Comportement au feu

II.3.1. Cône calorimètre

Comme nous venons de le voir, par l'ajout de nanoparticules, la dégradation thermique du mélange PLA80-J3 semble améliorée et une hausse de la température de décomposition de sa phase PLA est constatée. Elle est d'autant plus importante que le taux de sépiolite est élevé. Il n'est donc pas surprenant de constater que la sépiolite a un effet favorable sur le comportement au feu du mélange PLA80-J3, puisqu'une diminution de l'intensité du pHRR avec l'augmentation du taux de sépiolite est observée lors des essais au cône calorimètre (cf. Tableau 38). On note également sur les courbes de débit calorifique (HRR) des différences évidentes de comportement en fonction du taux de sépiolite (cf. Figure 112 a).

En comparaison du mélange pur, on peut avant toute chose remarquer que l'ajout de Joncryl ne modifie pas sensiblement le comportement au feu du mélange aussi bien dans l'allure de la courbe HRR que dans les données caractéristiques du Tableau 38, à part un taux de résidu inférieur de 0,8%. Après une forte hausse initiale du HRR lors de l'ignition du matériau testé, le HRR des mélanges purs PLA80-V2 et PLA80-J3 continue d'augmenter jusqu'à un maximum à 657 et 571 kW/m² respectivement, avant de chuter brutalement décrivant ainsi un pic net, sur une durée d'environ 300 s.

En revanche, la courbe HRR des mélanges contenant de la sépiolite évolue bien différemment, puisqu'après la libération de chaleur rapide initiale suite à l'ignition, le HRR augmente plus lentement jusqu'à se stabiliser et former un plateau. Plus le taux de sépiolite est élevé, plus la valeur du plateau (défini comme le pHRR, même s'il n'y a pas de pic visible) est basse et sa longueur importante. L'intensité du pHRR chute ainsi de 571 kW/m² pour le mélange de référence PLA80-J3 jusqu'à 353 kW/m² pour le mélange PLA80-J3-S5. Enfin, suite à ce plateau, le HRR diminue lentement jusqu'à devenir quasi nul, correspondant à l'extinction de la flamme auquel est associé le temps d'inflammation t_f . On constate que ce temps augmente avec le taux de sépiolite, jusqu'à atteindre 610 s pour le mélange PLA80-J3-S5. Dans le même temps, le temps d'ignition t_i a tendance à diminuer, ce qui n'est pas favorable, car dans le domaine de l'ignifugation, on recherche à avoir l'apparition de la flamme la plus tardive possible ainsi qu'un feu qui dure le moins longtemps possible, autrement dit un t_i élevé et un t_f faible. De plus, l'ignifugation d'un matériau peut être jugée réussie si le MAHRE (*'Maximum of Average Heat Rate of Emission'*), correspondant à la valeur maximale de la moyenne du HRR au cours du temps, est le plus faible possible.

Une hausse du taux de résidu en fin d'essai est également à remarquer. Ce taux étant supérieur au taux de sépiolite introduit, cela montre qu'une partie du matériau a pu être préservé du feu par l'effet barrière créé par la sépiolite.

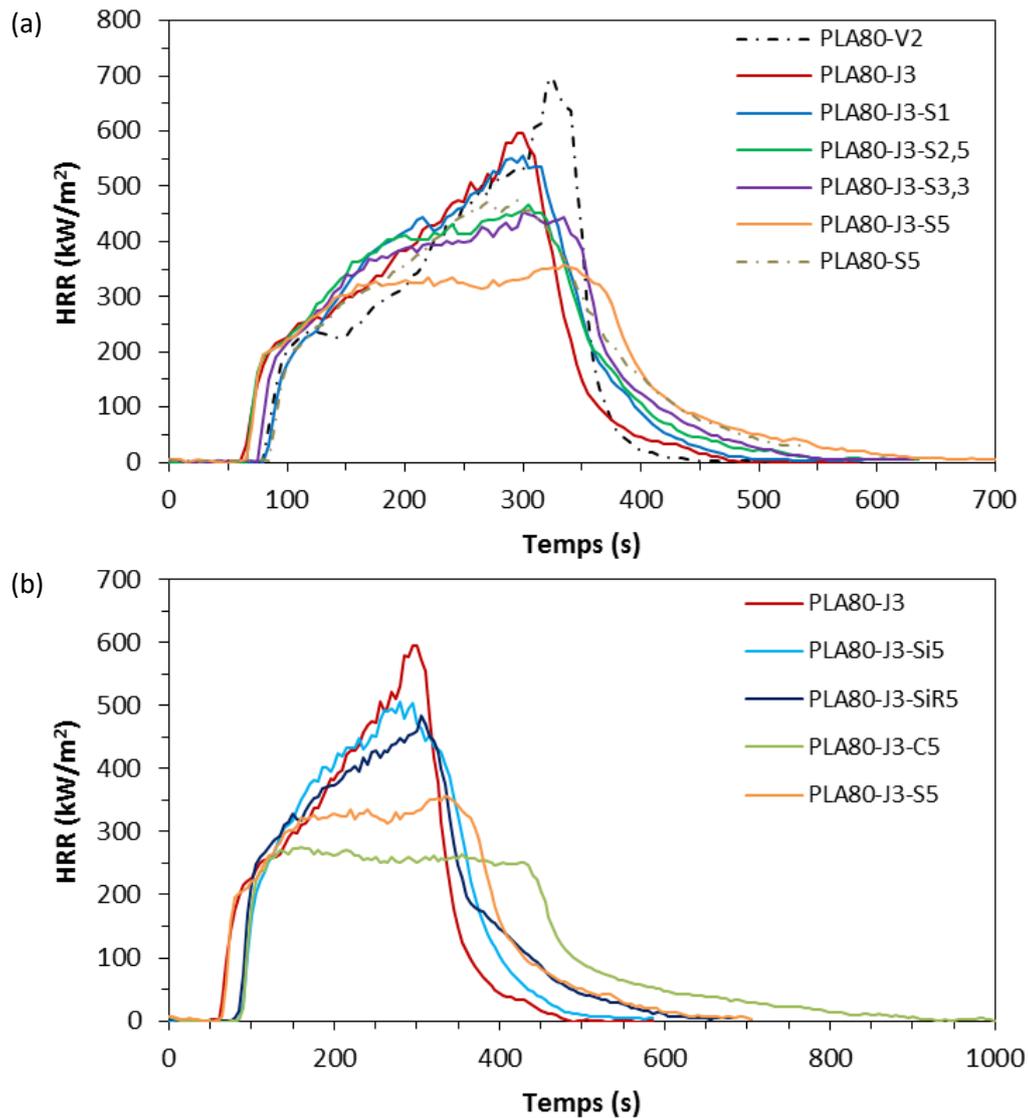


Figure 112 : Courbes HRR obtenues pour les nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule (a) ou par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice (b)

Tableau 38 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice

	t_i (s)	t_f (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	Taux de résidu (%)
<i>PLA80-V2</i>	83 ± 4	452 ± 16	657 ± 57	112 ± 4	1,6 ± 0,3
<i>PLA80-S5</i>	84 ± 2	515 ± 58	479 ± 8	114 ± 2	5,5 ± 0,0
<i>PLA80-J3</i>	74 ± 16	491 ± 6	571 ± 34	109 ± 0	1,2 ± 0,3
<i>PLA80-J3-S1</i>	80 ± 5	504 ± 7	552 ± 6	115 ± 0	2,2 ± 0,0
<i>PLA80-J3-S2,5</i>	71 ± 6	535 ± 18	483 ± 23	116 ± 0	2,6 ± 0,3
<i>PLA80-J3-S3,3</i>	72 ± 4	519 ± 25	463 ± 14	116 ± 0	3,6 ± 0,1
<i>PLA80-J3-S5</i>	66 ± 3	610 ± 15	354 ± 3	112 ± 1	5,2 ± 0,2
<i>PLA80-J3-C5</i>	88 ± 0	809 ± 136	291 ± 22	114 ± 3	5,4 ± 1,4
<i>PLA80-J3-Si5</i>	85 ± 4	505 ± 37	502 ± 4	114 ± 0	5,4 ± 0,4
<i>PLA80-J3-SiR5</i>	86 ± 2	587 ± 25	483 ± 1	116 ± 1	5,2 ± 0,3

Si l'on compare les résultats obtenus pour les mélanges PLA80-J3, PLA80-S5 et PLA80-J3-S5, on peut être amené à penser qu'une interaction positive se crée entre la sépiolite et le Joncryl. En effet, si l'on s'intéresse au pHRR, on peut noter que son intensité est bien inférieure pour le mélange PLA80-J3-S5, comparée à celle obtenue pour les mélanges PLA80-J3 et PLA80-S5, alors que le THR (*Total Heat Release*), soit l'énergie totale libérée pendant l'essai, de ces 3 formulations est similaire. Le taux de résidu du PLA80-J3-S5 reste tout de même similaire à celui du PLA80-S5, tout comme cela a pu être noté en ATG avec la perte de masse finale.

La nature des nanoparticules ajoutées au mélange PLA80-J3 influence notablement le comportement au feu de ce dernier. En effet, l'ajout de silice A200 ou R805 modifie peu l'allure de la courbe HRR qui présente un pic net sur un court laps de temps, alors que l'ajout de phyllosilicates cloisite ou sépiolite conduit à une courbe HRR avec un plateau sur un intervalle de temps bien plus long (cf. Figure 112 b). Cet effet est plus prononcé avec de la cloisite, dont la géométrie lamellaire permet de ralentir la diffusion des produits de décomposition, de l'oxygène et de la chaleur, puisque le pic HRR du PLA80-J3-C5 est plus faible à 291 kW/m² comparé à celui du PLA80-J3-S5 relevé à 354 kW/m² (cf. Tableau 38). Cette forme de courbe traduit la formation d'une couche protectrice épaisse « *thick charring* » lors de la dégradation thermique du matériau, d'après la classification des formes de courbes HRR établie par Hull et Scharrel [316].

Les taux de résidu finaux des différents mélanges avec 5% de nanoparticules sont quasi identiques compris entre 5,2 et 5,4% de la masse initiale, ce qui montre que malgré les effets favorables observés, le résidu bien que charbonné et cohésif est principalement constitué des nanoparticules introduites, ces additifs se décomposant peu et restant en majorité dans leur phase solide (la sépiolite perd 15% d'eau en masse et la cloisite 30B perd sa fraction organique représentant 30% de sa masse).

La perte de masse des échantillons au cours de l'essai au cône calorimètre évolue en corrélation avec la courbe HRR et les comportements décrits précédemment. Ainsi, plus un matériau aura un temps d'inflammation long et un pHRR bas, plus sa perte de masse sera lente, comme on peut le voir en examinant la pente, reflétant la cinétique, des courbes correspondantes (cf. Figure 113). Les matériaux présentant la perte de masse la moins importante et la plus lente sont les mélanges PLA80-J3-S5, en comparaison des autres mélanges à base de sépiolite, et PLA80-J3-C5 en comparaison de tous les mélanges contenant 5% de nanoparticules. Il peut être considéré que le rôle d'allongeur de chaîne du Joncryl est à même de limiter l'émission rapide de fragments de chaînes courts lors de la dégradation du polymère, et de ce fait un taux important de Joncryl joint à la présence des phyllosilicates s'avère favorable vis-à-vis de la réaction au feu. Ces résultats sont également à mettre en relation avec la typologie des résidus suite à l'essai au cône calorimètre.

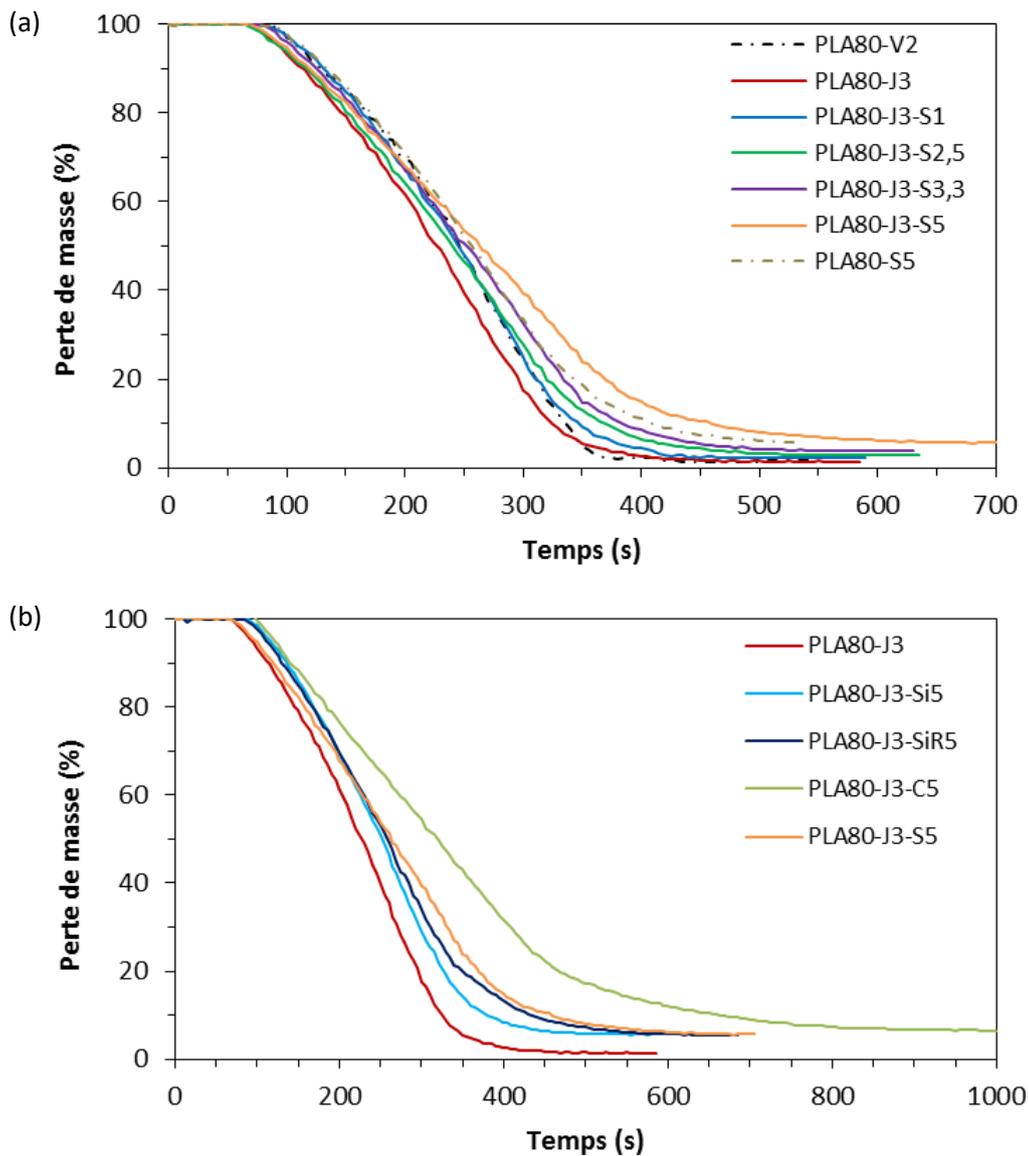


Figure 113 : Perte de masse au cours du temps des nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule (a) ou par des nanoparticules de phyllosilicates ou de silice (b)

II.3.2. Analyse des résidus

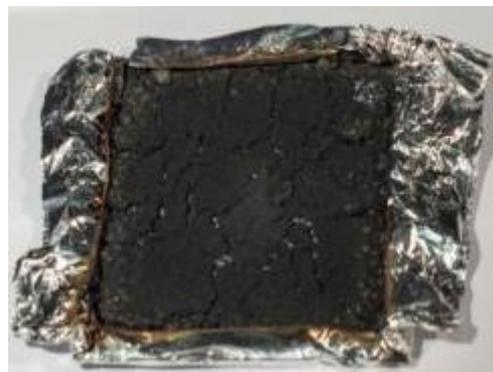
Alors que la quasi-totalité des mélanges de référence PLA80-V2 et PLA80-J3 ont brûlé, ne laissant qu'un mince résidu, on remarque que la quantité de résidus augmente avec le taux de sépiolite, ainsi que leur cohésion (cf. Figure 114). En effet, alors qu'à 1% de sépiolite le résidu obtenu est faible et similaire à celui obtenu pour les mélanges de référence, on observe la formation de plusieurs fragments de petite taille en présence de 2,5% de sépiolite, la taille de ces fragments augmentant à 3,3% de sépiolite, puis ne formant plus qu'une plaque légèrement fracturée à 5% de sépiolite. Le résidu de la formulation PLA80-S5, dénuée de Joncryl, présente une morphologie similaire avec une coloration noire.



J3



80-V2



S5



J3-S1



J3-S2,5



J3-S3,3



J3-S5

Figure 114 : Photos des résidus des nanocomposites ignifugés par de la sépiolite seule

Cette évolution est la preuve de la mise en place d'un effet barrière apporté par la sépiolite formant une couche rigide à la surface du matériau. Les observations des résidus de ces formulations contenant 5% de sépiolite réalisées par MEB vont aussi dans ce sens (cf. Figure 115).

En effet, à fort grossissement, une structure de réseau formée par les nanoparticules de sépiolite reliées entre elles est observée. Une telle structure, pouvant être assimilée à celle d'un non tissé, a été relevée dans le cas de la réaction au feu d'un nanocomposite PBS + 10%*m* de sépiolite [317]. Cette couche barrière permet de limiter les échanges de chaleur, de gaz et de matière en décomposition ainsi que la fragilisation mécanique du matériau lors de sa combustion, et abaisse *in fine* la quantité de chaleur libérée, d'où la diminution du pHRR constatée.

Concernant les nanocomposites constitués de 5% de nanoparticules, on constate que les phyllosilicates cloisite ou sépiolite permettent de former un résidu cohésif continu, en comparaison des mélanges contenant de la silice, dont les résidus obtenus sont très fragmentés et noirs (cf. Figure 116). On note également que le résidu obtenu pour le mélange PLA80-J3-C5 est plus expansé que celui obtenu pour le mélange PLA80-J3-S5. Ceci montre que la couche barrière formée est plus rigide et mécaniquement plus résistante en présence de cloisite, ce qui permet d'emprisonner les gaz de décomposition produits, d'où l'expansion observée. Ce genre de phénomène a déjà été observé avec des nanoparticules lamellaires de type argiles organomodifiées dans les polymères, comme nous avons pu l'évoquer au Chapitre 1 (cf. § III.2.4.3., p.76-78). Les observations par MEB viennent confirmer cette dernière observation, puisque le résidu obtenu pour le mélange PLA80-J3-C5 se présente sous la forme d'une plaque continue possédant quelques porosités, alors que les résidus des mélanges avec 5% de sépiolite ont une structure bien plus poreuse (cf. Figure 115).

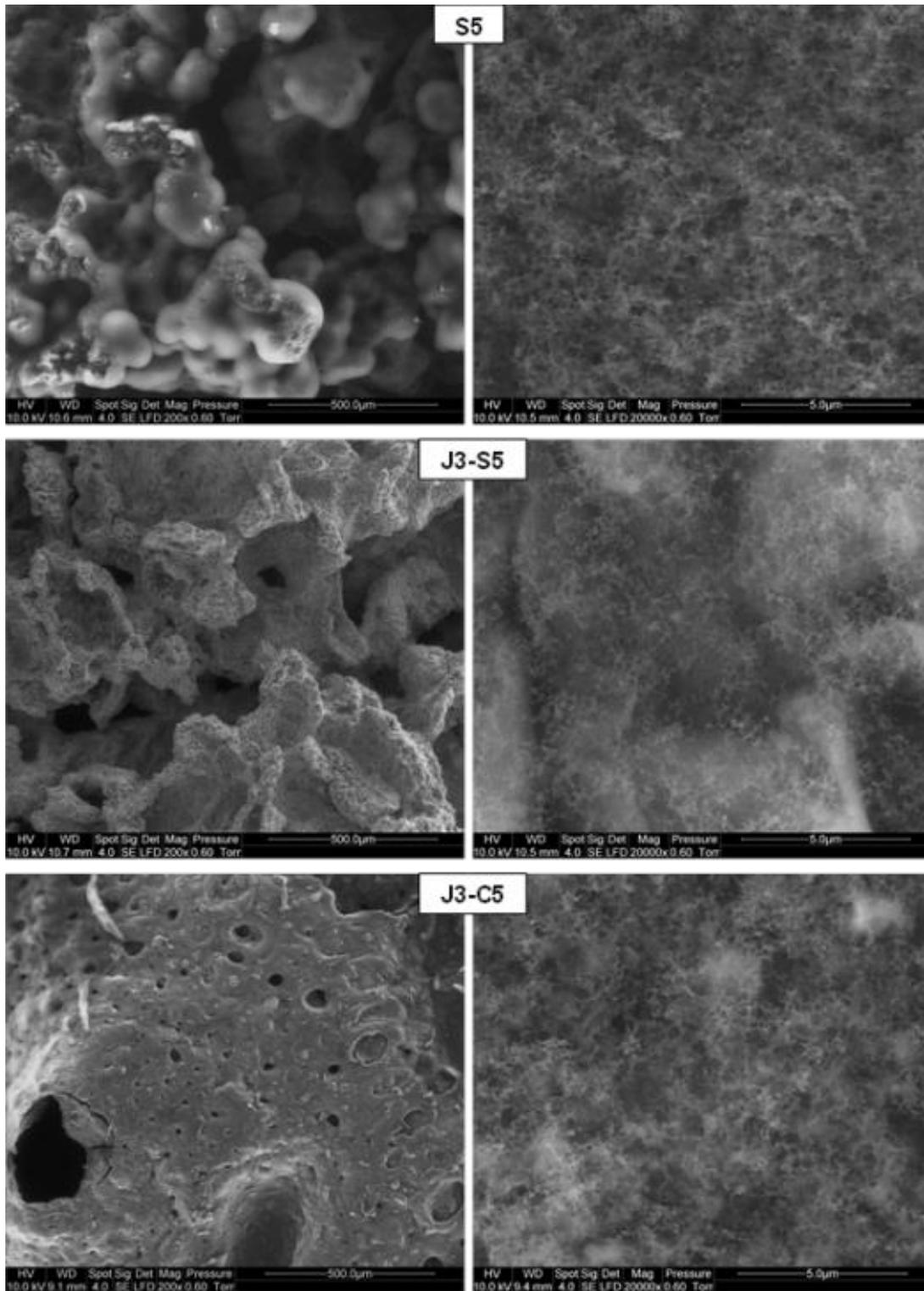


Figure 115 : Observations MEB des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates



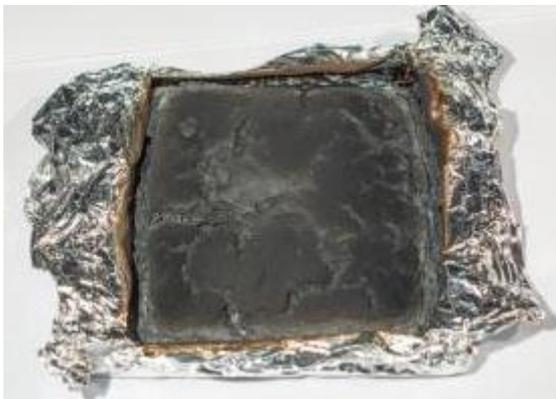
J3



J3-Si5



J3-SiR5



J3-C5



J3-S5

Figure 116 : Photos des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de silice ou de phyllosilicates

L'ensemble des résultats de cette partie nous permet d'en conclure que la dégradation thermique et la réaction au feu des nanocomposites ignifugés uniquement avec des nanoparticules sont influencées par la quantité et la nature des nanoparticules introduites. Dans notre cas, c'est à 5% de sépiolite ou de C30B que les meilleures propriétés thermiques et au feu ont été obtenues. La présence du Joncryl en combinaison avec les nanoparticules s'avère par ailleurs avantageuse, dans la mesure où l'effet barrière est moins mobilisé pour limiter l'émission de chaînes courtes volatiles, combustibles lors de la dégradation thermique.

Néanmoins, comme cela a pu être relevé dans la littérature (cf. Chapitre 1, § III.2.4.3), l'ajout unique de nanoparticules dans les matrices polymères est loin d'être suffisant pour obtenir des propriétés au feu satisfaisantes face aux attentes des normes et des exigences industrielles. C'est pourquoi il est courant d'associer des nanoparticules à des retardateurs de flamme conventionnels comme système d'ignifugation, afin d'espérer créer une synergie entre ces deux types de composés et obtenir ainsi des propriétés au feu optimales [318].

C'est dans cette optique que nous avons choisi d'étudier des mélanges nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates C30B ou sépiolite et deux RF, que sont le polyphosphate d'ammonium (APP) et le cyanurate de mélamine.

L'APP est le plus commun des RF phosphorés minéraux et agit selon deux modes d'action. En phase condensée, lors de la dégradation thermique du polymère dans lequel il est ajouté, il se décompose en acide orthophosphorique puis en acide polyphosphorique à 300 °C. Ces produits de décomposition de l'APP vont réagir avec la matrice polymère et en modifier la structure pour former des cycles aromatiques et des esters qui vont se déshydrater, qui composeront une couche protectrice qualifiée de « char » à la surface du matériau. L'APP agit également en phase gazeuse, puisque sa décomposition libère une quantité importante d'eau mais principalement d'ammoniac. Ces gaz ininflammables diluent les produits combustibles dans la phase gazeuse, rendant ainsi son inflammation plus difficile. Ce dégagement gazeux permet également de faire gonfler la couche de char au cours de sa formation. C'est le phénomène d'intumescence, dans lequel l'APP joue à lui seul le rôle de source acide et d'agent gonflant (cf. Chapitre 1, §III.2.4.2., p.74-76). Pour accentuer l'intumescence, l'ajout de la mélamine ou de ses dérivés peut être intéressant, à cause de son taux d'azote important.

En effet, lors de sa dégradation, la mélamine va dégager de l'ammoniac en grande quantité, complémentaire à celui émis par l'APP. Cette décomposition étant endothermique, elle va diminuer la quantité de chaleur et la température aux abords du matériau, retardant ainsi sa combustion. Enfin, les produits de décomposition de la mélamine, de nature aromatique, favorise aussi la formation d'un char. Avec le cyanurate de mélamine, on observe en plus la formation d'acide cyanurique, qui augmente la viscosité du matériau, ce qui permet d'évacuer la chaleur par fluage et gouttage.

III. Nanocomposites ignifugés par combinaison de nanoparticules de phyllosilicates avec des systèmes retardateurs de flamme

III.1. Morphologie

La Figure 117 expose les clichés MEB réalisés pour observer la morphologie des éprouvettes haltères produites par FDM, pour les différentes formulations contenant des RF et des nanoparticules de phyllosilicates. Ces clichés nous montrent que les additifs RF sont bien dispersés dans les échantillons observés (des images complémentaires en contraste de phase sont visibles à l'Annexe 11). Ces additifs de taille micronique se présentent plutôt sous des formes pseudo-sphériques pour le cyanurate de mélamine (entouré en bleu) ou de blocs pour l'APP (entouré en rouge). Il arrive parfois qu'au cours de la mise en œuvre par extrusion des mélanges, l'APP fonde et se présente en plages grisées, comme on peut le voir sur le cliché du mélange PLA80-J3-A15-S5 (entouré en pointillés rouges).

Il est en revanche difficile de parvenir à distinguer individuellement les nanoparticules de phyllosilicates, aussi bien de C30B que de sépiolite (cf. flèches bleues claires) dans les mélanges concernés. Cela pourrait être dû à leur localisation dans les phases dispersées de PA11 ou bien au fait qu'elles peuvent être agrégées aux RF lors de la mise en œuvre par extrusion des mélanges.

Afin de juger de l'état de dispersion de la C30B et de sa configuration (exfoliée, intercalée) dans les nanocomposites PLA80-J3-A15-C5 et PLA80-J3-A12-M3-C5, nous avons analysé par DRX la structure cristalline de ce nanocomposite et comparé avec la structure de la C30B (cf. Figure 118).

De manière similaire au cas du mélange PLA80-J3-C5, on peut penser que la forte augmentation de l'intensité observée aux faibles angles ($2\theta < 3^\circ$) peut être associée à l'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets de la C30B pour les deux nanocomposites PLA80-J3-A15-C5 et PLA80-J3-A12-M3-C5. Pour le composite PLA80-J3-A15-C5, nous pouvons tout de même noter un pic de faible intensité à $2\theta = 6,0^\circ$, laissant penser qu'une partie de la C30B n'est pas intercalée. La disparition de ce pic sur le spectre du PLA80-J3-A12-M3-C5 montre que la C30B est exfoliée dans ce nanocomposite.

Sur les spectres des nanocomposites, les pics les plus intenses peuvent être attribués à la structure caractéristique de l'APP (2θ ($^\circ$) = 14,6 ; 16,4 ; 27,4) et/ou du phosphate d'ammonium (2θ ($^\circ$) = 15,4 ; 27,2 ; 27,8).

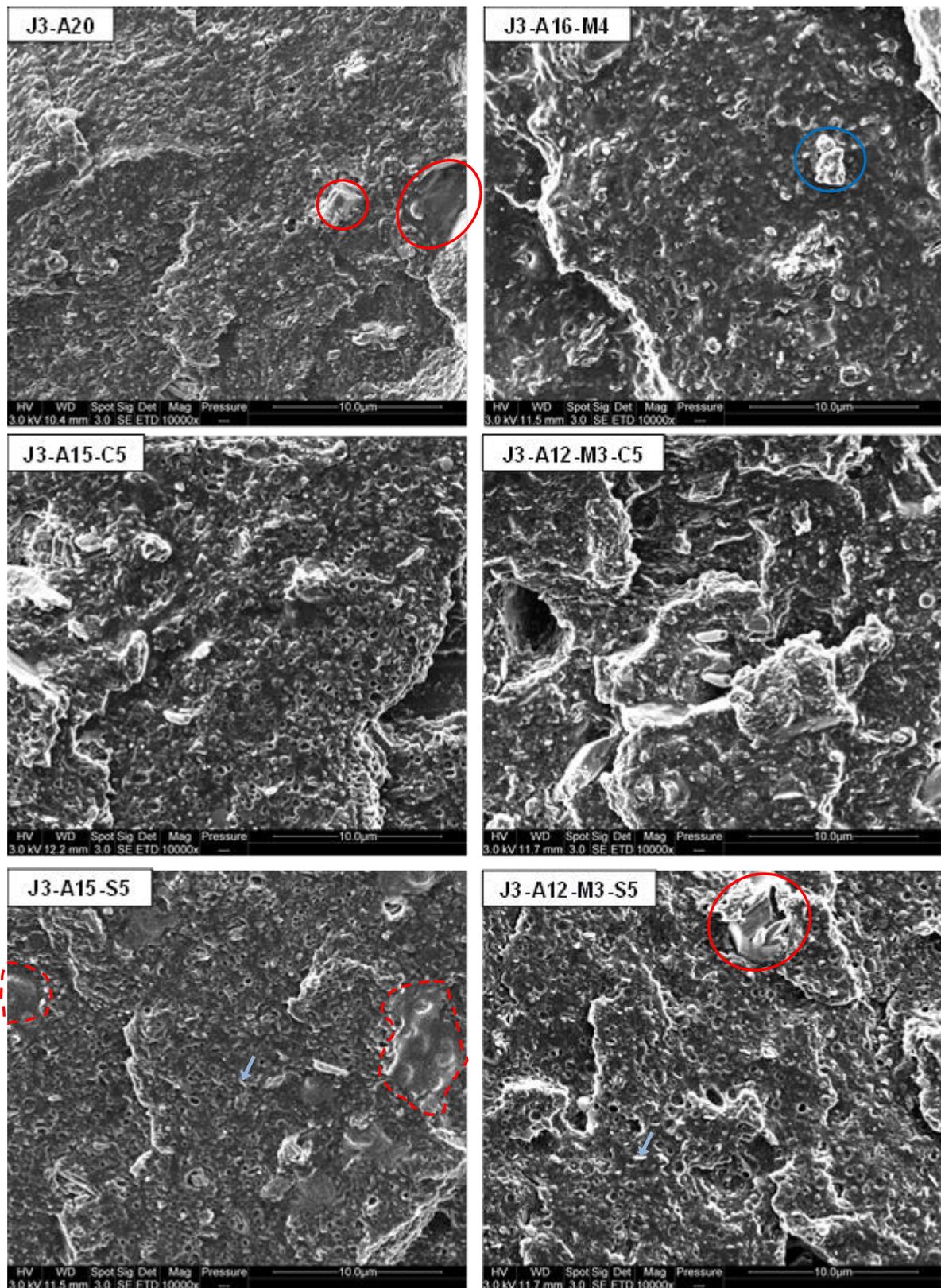


Figure 117 : Observations MEB des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

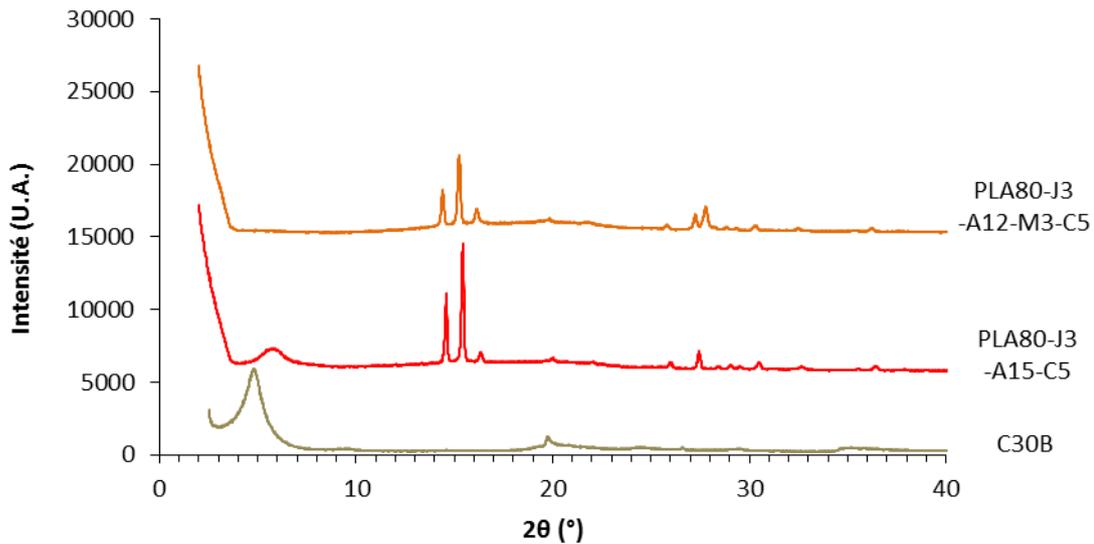


Figure 118 : Diffractogrammes de la C30B et des nanocomposites PLA80-J3-A15-C5 et PLA80-J3-A12-M3-C5

III.2. Propriétés thermiques

Sous pyrolyse, l'ajout de RF modifie notablement la dégradation thermique du mélange PLA80-J3b, puisqu'on constate la disparition du second pic à 472°C associé à la dégradation de la phase PA11 (cf. Figure 119). Cela pourrait s'expliquer par des réactions chimiques entre le PA11 et l'APP. Des études portant sur l'ignifugation du PP montrent en effet que de telles réactions se produisent lorsque le PA6 est en présence de systèmes intumescents à base d'APP, le PA6 pouvant jouer le rôle d'agent de charbonnement et l'APP celui de source d'acide dans ce type de système [234], [235], [319].

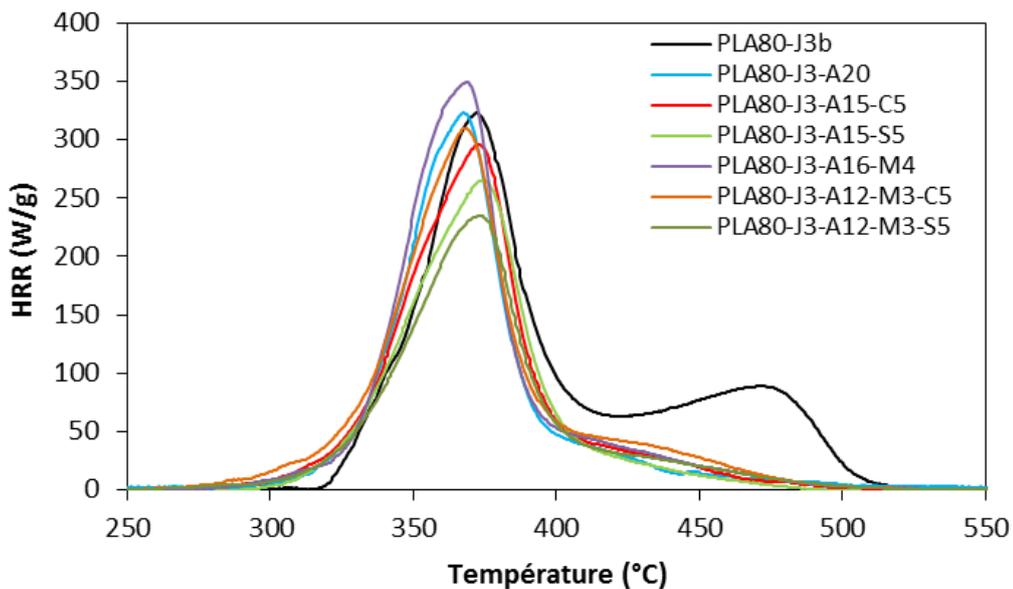


Figure 119 : Courbes PCFC obtenues pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

Tous les mélanges contenant des RF ne présentent donc qu'un unique pic HRR, dont l'intensité est plus faible que celle du mélange PLA80-J3b, à l'exception du PLA80-J3-A16-M4, ainsi qu'un THR réduit (cf. Tableau 39). Les deux formulations comportant 5% de sépiolite PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-S5 présentent le plus faible pHRR, respectivement à 275,6 et 250,6 W/g. Aucune évolution significative de la température de décomposition n'est à relever entre les formulations.

Tableau 39 : Résultats obtenus par PCFC pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

	T (°C)	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)
PLA80-J3b*	372	313,7	20,5
PLA80-J3-A20	368	312,0	16,2
PLA80-J3-A15-C5	372	288,1	15,3
PLA80-J3-A15-S5	375	275,6	14,4
PLA80-J3-A16-M4	369	348,7	16,6
PLA80-J3-A12-M3-C5	371	298,1	16,5
PLA80-J3-A12-M3-S5	371	250,6	13,9

*Ce matériau présente un 2^{ème} pic de dégradation à $T = 472^{\circ}\text{C}$ et $\text{pHRR} = 87,8 \text{ W/g}$

III.3. Comportement au feu

III.3.1. Cône calorimètre

Les courbes de débit calorifique HRR (instantané) et de THR (cumul des HRR instantanés) des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF sont représentées à la Figure 120. On constate aisément que l'ajout de RF et de phyllosilicates à la formulation de référence PLA80-J3b peut permettre de diminuer assez significativement le pHRR, avec des durées de libération de chaleur plus ou moins longues selon la nature des constituants.

En fonction de ces deux critères et d'après l'allure de leur courbe HRR (cf. Figure 120 a), quatre groupes de matériaux peuvent être différenciés :

- Les mélanges qui libèrent une puissance relativement élevée ($300\text{-}350 \text{ kW/m}^2$) sur un intervalle de temps court ($\approx 400 \text{ s}$), et dont la courbe HRR présente un pic net.
On peut classer dans ce groupe les mélanges PLA80-J3-A20 et PLA80-J3-A16-M4.
- Les mélanges qui libèrent une puissance faible (200 kW/m^2) sur un intervalle de temps plus long ($\approx 550 \text{ s}$), et dont la courbe HRR présente un plateau.
C'est le cas du mélange PLA80-J3-A12-M3-C5.

- Les mélanges qui libèrent initialement une puissance faible (200 kW/m^2) sur un très court laps de temps ($\approx 50 \text{ s}$), et dont la puissance instantanée chute ensuite aux alentours de 100 kW/m^2 avant de se stabiliser, et enfin de diminuer plus ou moins rapidement sur un long intervalle de temps compris entre 1000 à 1500 s.
On peut classer dans ce groupe les mélanges PLA80-J3-A15-C5 et PLA80-J3-A15-S5.
- Les mélanges qui libèrent initialement une puissance faible (200 kW/m^2) sur un très court laps de temps ($\approx 50 \text{ s}$), et dont la puissance instantanée chute ensuite aux alentours de 100 kW/m^2 , puis augmente à nouveau pour former un second pic (qui indique que la couche protectrice a tendance à se dégrader) et diminue enfin sur un long intervalle de temps d'environ 1000 s.
C'est le cas du PLA80-J3-A12-M3-S5.

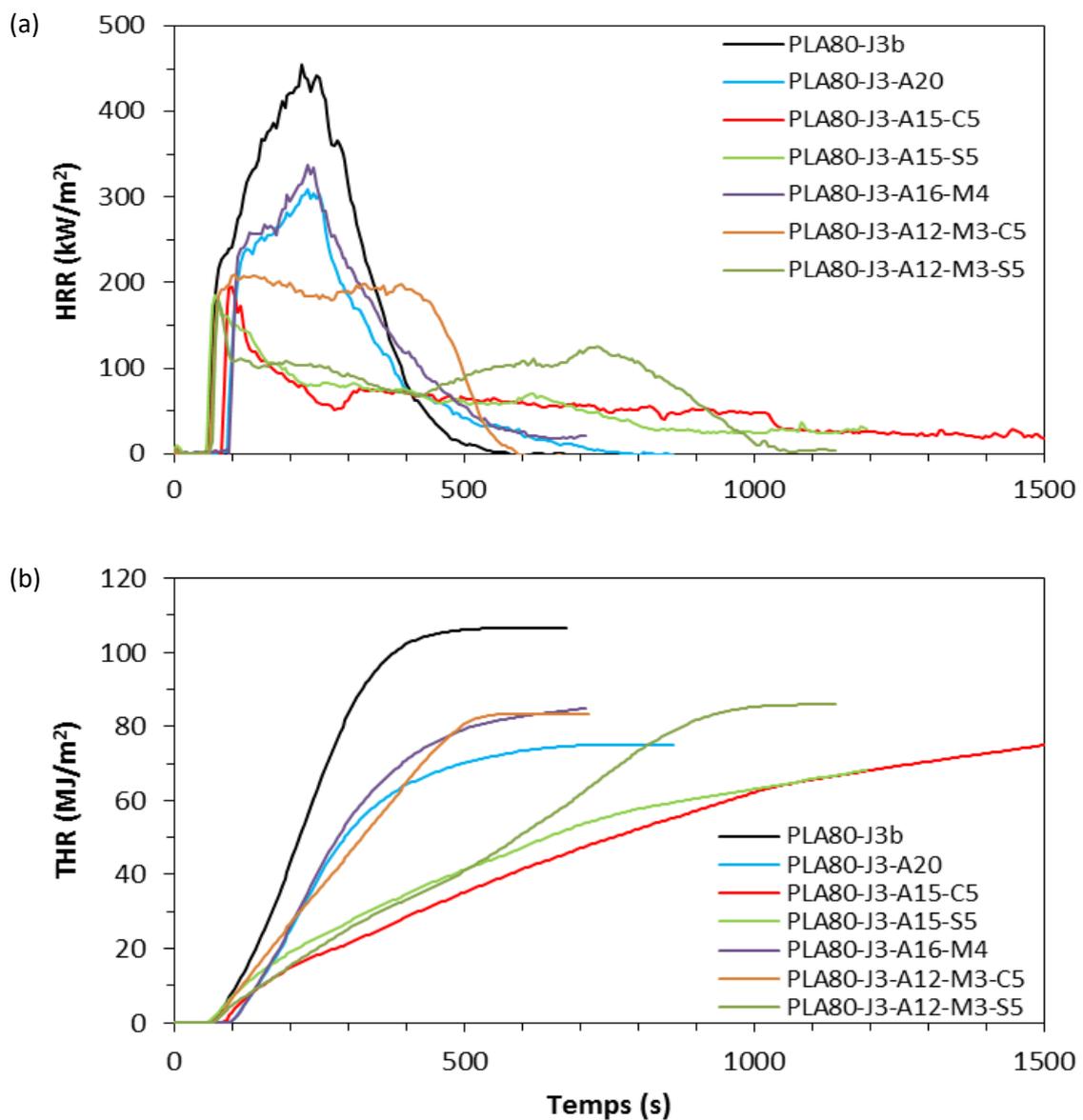


Figure 120 : Courbes HRR (a) et THR (b) des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

L'évolution du HRR au cours du temps à elle seule ne nous donne pas d'informations suffisantes pour conclure quant à l'efficacité des additifs. Nous devons prendre en compte le THR, qui correspond à l'énergie cumulée libérée par l'échantillon au cours de la combustion, dont nous pouvons analyser la pente pour évaluer la cinétique de la combustion ainsi que la valeur finale atteinte pour déterminer le potentiel ignifugeant des différents mélanges (cf. Figure 120 b et Tableau 40).

Les évolutions observées sont en corrélation avec celles du HRR et des groupes de matériaux définis, puisqu'on note que plus la pente de la courbe THR est faible, plus la combustion est lente et dure longtemps. Cela est particulièrement le cas des mélanges PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-S5. Concernant la valeur finale du THR atteinte en fin d'essai, on note que pour toutes les formulations nanocomposites, celle-ci est inférieure à celle du mélange PLA80-J3b, comprise entre 71 et 90 MJ/m². Mais, au vu des écarts-types associés, il est difficile de dégager une tendance nette pour établir un classement entre les différentes formulations vis-à-vis de ce critère.

Tableau 40 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

	t_i (s)	t_f (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	Taux de résidu (%)
PLA80-J3b	59 ± 1	551 ± 53	437 ± 24	109 ± 4	2,5 ± 1,7
PLA80-J3-A20	85 ± 11	793 ± 66	295 ± 20	71 ± 5	26,6 ± 1,6
PLA80-J3-A15-C5	71 ± 17	1519 ± 305	197 ± 3	83 ± 3	29,0 ± 7,7
PLA80-J3-A15-S5	65 ± 7	1127 ± 106	178 ± 23	77 ± 17	25,9 ± 2,8
PLA80-J3-A16-M4	90 ± 11	753 ± 222	341 ± 5	80 ± 6	22,3 ± 3,0
PLA80-J3-A12-M3-C5	69 ± 2	620 ± 62	209 ± 1	90 ± 10	16,5 ± 1,1
PLA80-J3-A12-M3-S5	58 ± 11	838 ± 282	190 ± 16	77 ± 13	19,6 ± 1,9

Nous pouvons aussi nous intéresser au MAHRE et au TSR ('Total Smoke Release'), afin de mieux différencier le comportement au feu des mélanges étudiés.

Pour rappel, le MAHRE représente la valeur maximale de la moyenne du HRR au cours du temps. Par conséquent, un MAHRE faible montre que l'intensité du feu a atteint au pire des cas la valeur spécifiée par le MAHRE. On constate que ce sont les formulations PLA80-J3-A15-C5, le PLA80-J3-A12-M3-C5 et le PLA80-J3-A12-M3-S5 qui se détachent en ayant le MAHRE le plus faible (cf. Tableau 41). Ce sont donc les mélanges ayant les meilleurs comportements au feu, ce qui rejoint les constats faits jusqu'à présent sur la base de l'évolution des courbes HRR et THR. Ces trois mélanges ont donc eu une intensité maximale de flamme bien plus faible que dans le cas des autres échantillons, et sont donc à même de limiter un processus d'embrasement. Le résultat pour ces trois mélanges est d'autant plus intéressant que leur MAHRE est 2,6 à 3,4 fois plus faible que celui du mélange de référence PLA80-J3b.

Tableau 41 : Valeurs du MAHRE et du TSR pour les nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

	MAHRE (kW/m ²)		TSR (m ² /m ²)	
PLA80-J3b	273	± 8	736	± 72
PLA80-J3-A20	166	± 7	1282	± 69
PLA80-J3-A15-C5	79	± 6	410	± 71
PLA80-J3-A15-S5	99	± 6	333	± 122
PLA80-J3-A16-M4	182	± 1	1263	± 82
PLA80-J3-A12-M3-C5	171	± 10	1090	± 172
PLA80-J3-A12-M3-S5	104	± 17	345	± 31

On peut enfin constater que les trois formulations ayant le MAHRE le plus faible ont également le TSR, autrement dit le taux de fumées émises, le plus faible, en comparaison des autres compositions. Un TSR faible peut être interprété comme le signe de la formation d'une couche protectrice.

L'évolution de la perte de masse des formulations au cours de l'essai, visible Figure 121, va de pair avec celle du THR, en ce qui concerne sa cinétique visible par la pente. Concernant sa valeur finale, correspondant au taux de résidu, on peut noter que les formulations ne comportant que de l'APP comme RF dans leur composition sont celles qui possèdent les taux de résidus les plus élevés, compris entre 25,9 et 29%, comparés à celles combinant de l'APP et du cyanurate de mélamine. À l'exception du PLA80-J3-A12-M3-C5, les formulations combinant des RF avec des nanoparticules de phyllosilicates, en particulier de sépiolite, affichent le taux de résidu le plus élevé, ce qui est en accord avec les autres caractéristiques de comportement au feu étudiées, comme ont pu le montrer Tang et al. [236].

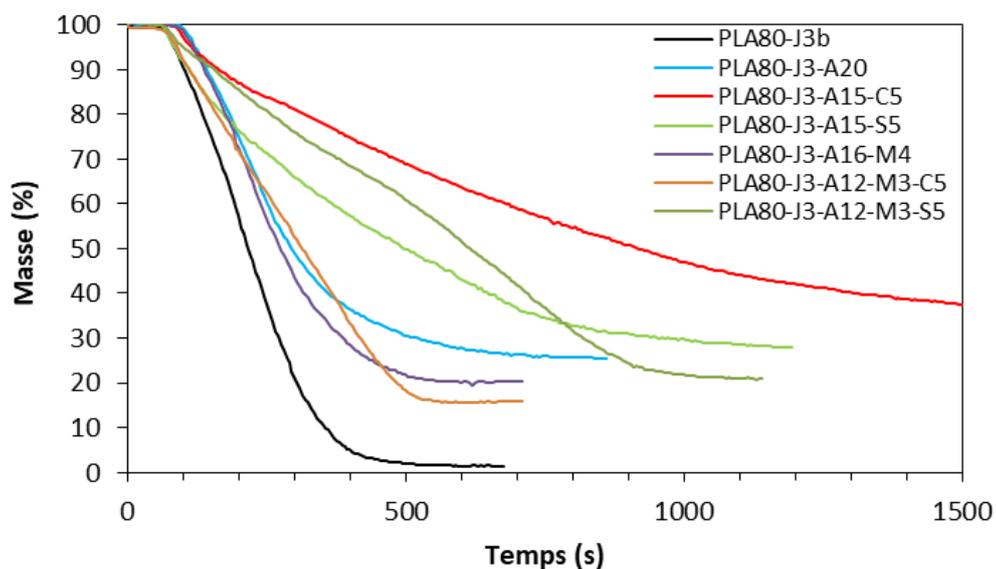


Figure 121 : Perte de masse au cours du temps des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

Leurs travaux ont montré que l'ajout de sépiolite, dosée dans de bonnes proportions avec un système intumescent à base d'APP et de mélamine, améliore significativement les propriétés au feu du PLA, par une réduction sensible du pHRR et du THR.

Nous constatons donc que la combinaison d'APP et de cyanurate de mélamine comme système RF est moins performante que l'ajout d'APP dans notre mélange PLA80-J3b. Nous avons tout de même pu relever que la formulation PLA80-J3-A12-M3-S5 possède de bonnes propriétés proches de celles des formulations à base d'APP et de phyllosilicates cloisite et sépiolite. Toutes les évolutions constatées sont à mettre en lien avec la typologie et la composition chimique des résidus, dont nous allons parler à présent.

III.3.2. Analyse des résidus

III.3.2.1. Observations macro et microscopique

Alors que la quasi-totalité du mélange de référence PLA80-J3b a brûlé ne laissant qu'un mince résidu, les résidus obtenus pour les mélanges ignifugés sont expansés de manière plus ou moins importante selon la composition en phyllosilicates et en RF (cf. Figure 122). Cela est typique du phénomène d'intumescence, caractérisé par l'expansion d'une couche protectrice à la surface de l'échantillon lors de la combustion du matériau, l'isolant de la flamme. Ce gonflement est le plus marqué pour les résidus des mélanges sans nanoparticules PLA80-J3-A20 et PLA80-J3-A16-M4, dont la hauteur des résidus en leur centre est respectivement de 5 et 4,5 cm.

Les résidus des autres formulations contenant des phyllosilicates en plus des RF APP et cyanurate de mélamine sont expansés sur l'ensemble de leur surface de manière hétérogène avec une hauteur maximale comprise entre 2 et 3,5 cm (cf. Figure 122). Cela pourrait s'expliquer par le fait que la couche formée en surface se révèle plus rigide que pour les résidus des mélanges avec uniquement des RF, ce qui stoppe l'expansion des gaz produits par la décomposition. La rigidité de cette couche s'explique probablement par un changement de la rhéologie lors de la fusion des polymères, dû aux nanoparticules qui modifie la structuration des polymères et augmente la viscosité du mélange. Cet effet est à même de s'accroître à cause des interactions physiques et/ou chimiques entre les nanoparticules et les RF. Toutes ces formulations, à l'exception du PLA80-J3-A12-M3-C5, présentent les meilleures performances par rapport à la faible intensité du pHRR, ce qui est corrélé avec la formation de cette couche barrière rigide permettant de bloquer la chaleur.

Les observations MEB des résidus montrent qu'à une échelle globale la porosité des échantillons comportant des nanoparticules est plus faible que celle des formulations composées uniquement de RF (A20 et A16-M4), qui présentent des pores de grandes tailles peu structurés (cf. Figure 123).



J3b



J3-A20



J3-A16-M4



J3-A15-C5



J3-A12-M3-C5



J3-A15-S5



J3-A12-M3-S5

Figure 122 : Photos des résidus des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

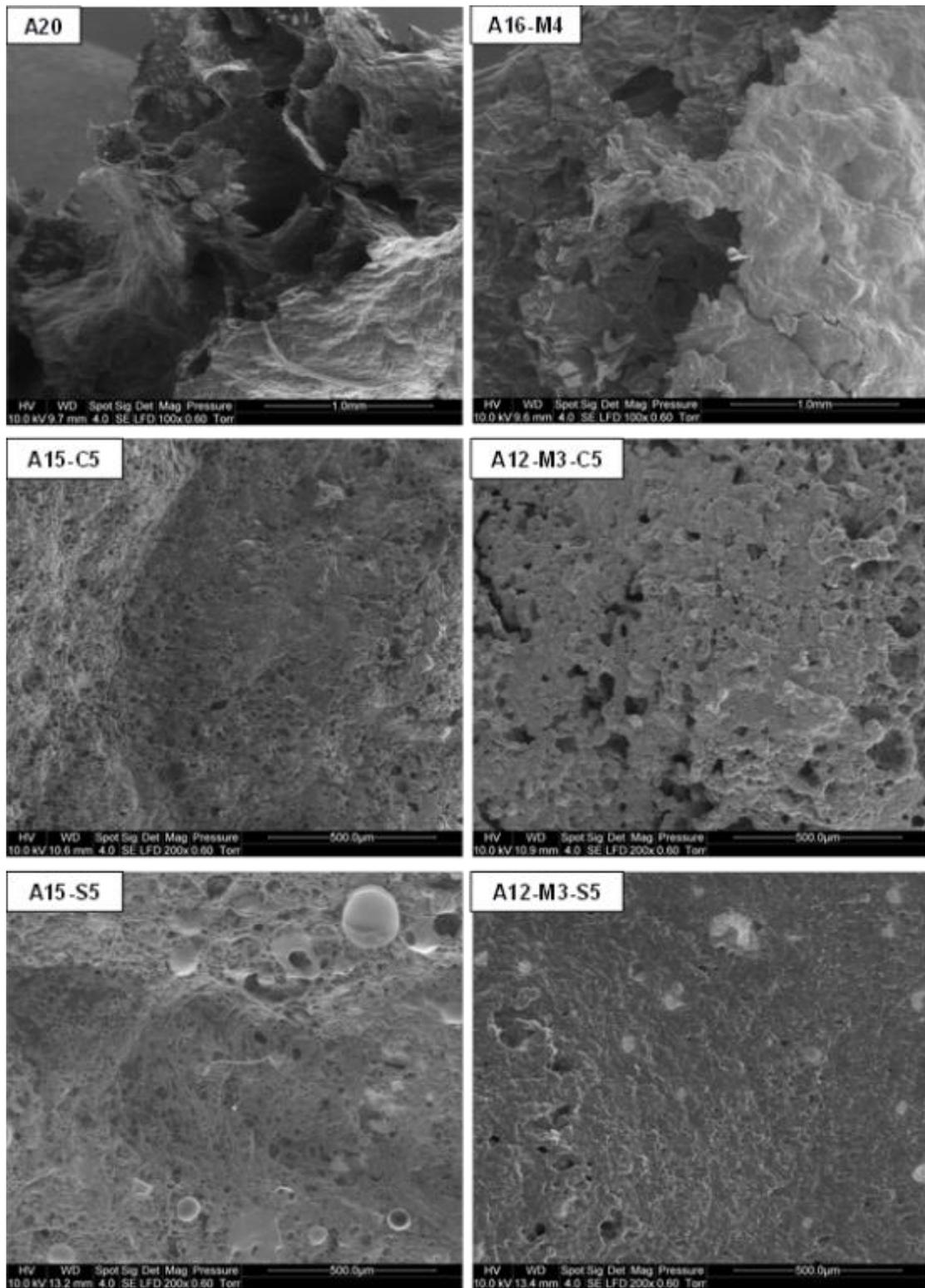


Figure 123 : Observations MEB globale des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

À fort grossissement, une structure plus ou moins poreuse des résidus des formulations comportant des phyllosilicates est relevée (cf. Figure 124). On observe également des fines particules, que l'on peut supposer être des particules de phosphates formées par réaction entre l'APP et les phyllosilicates. Des études, relatives à l'ignifugation à partir de systèmes combinant APP et nanoparticules de cloisite ou de sépiolite, ont en effet relevé la formation de phosphate de silicium ou de magnésium dans les résidus des formulations ignifugées après essai au cône calorimètre [235], [317].

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons analysé la composition chimique des résidus par DRX.

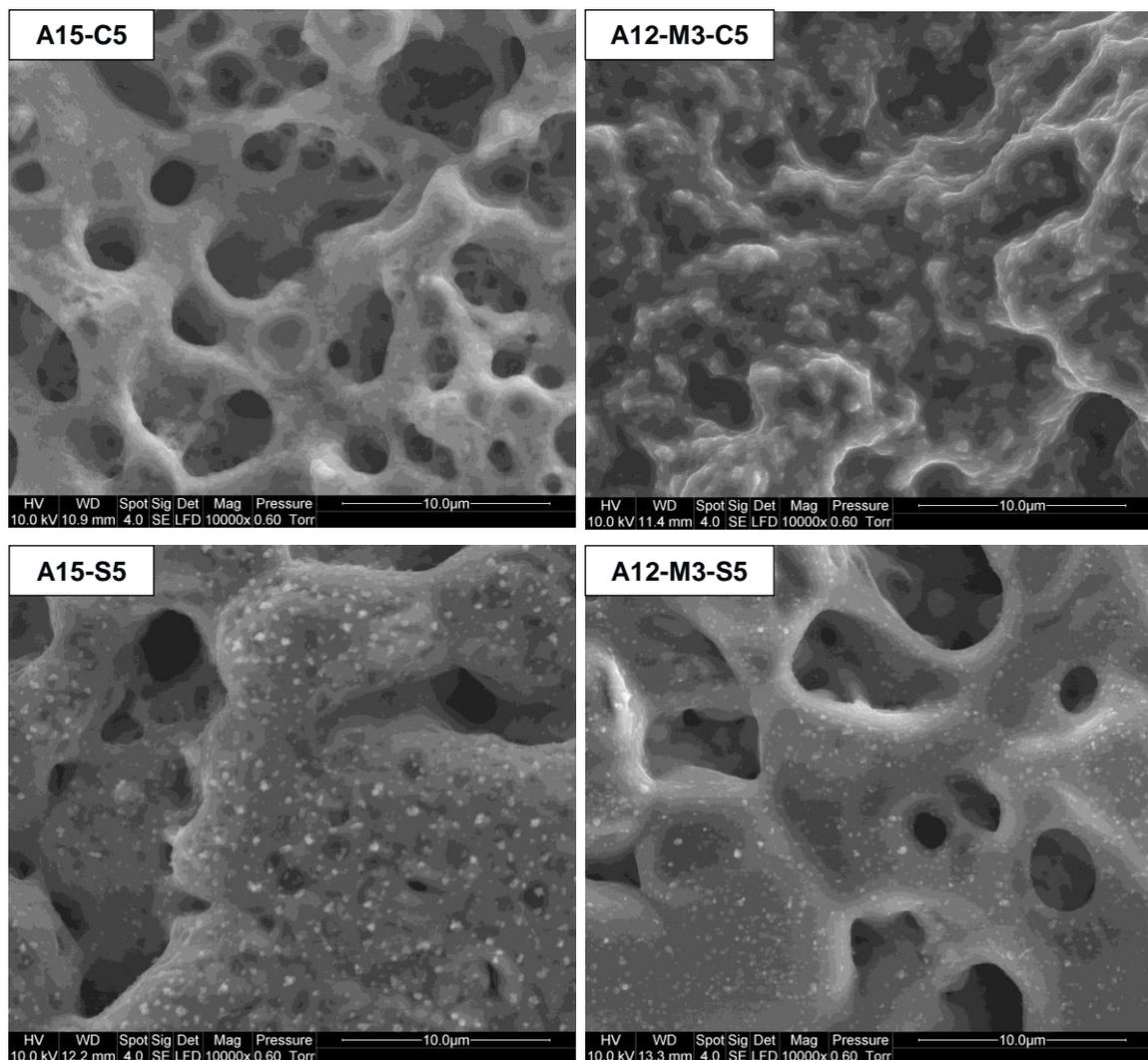


Figure 124 : Observations MEB (zoomée) des résidus des nanocomposites ignifugés par des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

III.3.2.2. Composition chimique

L'analyse des résidus par DRX montre l'apparition de trois pics à $2\theta = 23,8, 26,7$ et $29,2^\circ$ dans les résidus des compositions PLA80-J3-A15-C5, PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-C5 (cf. Figure 125).

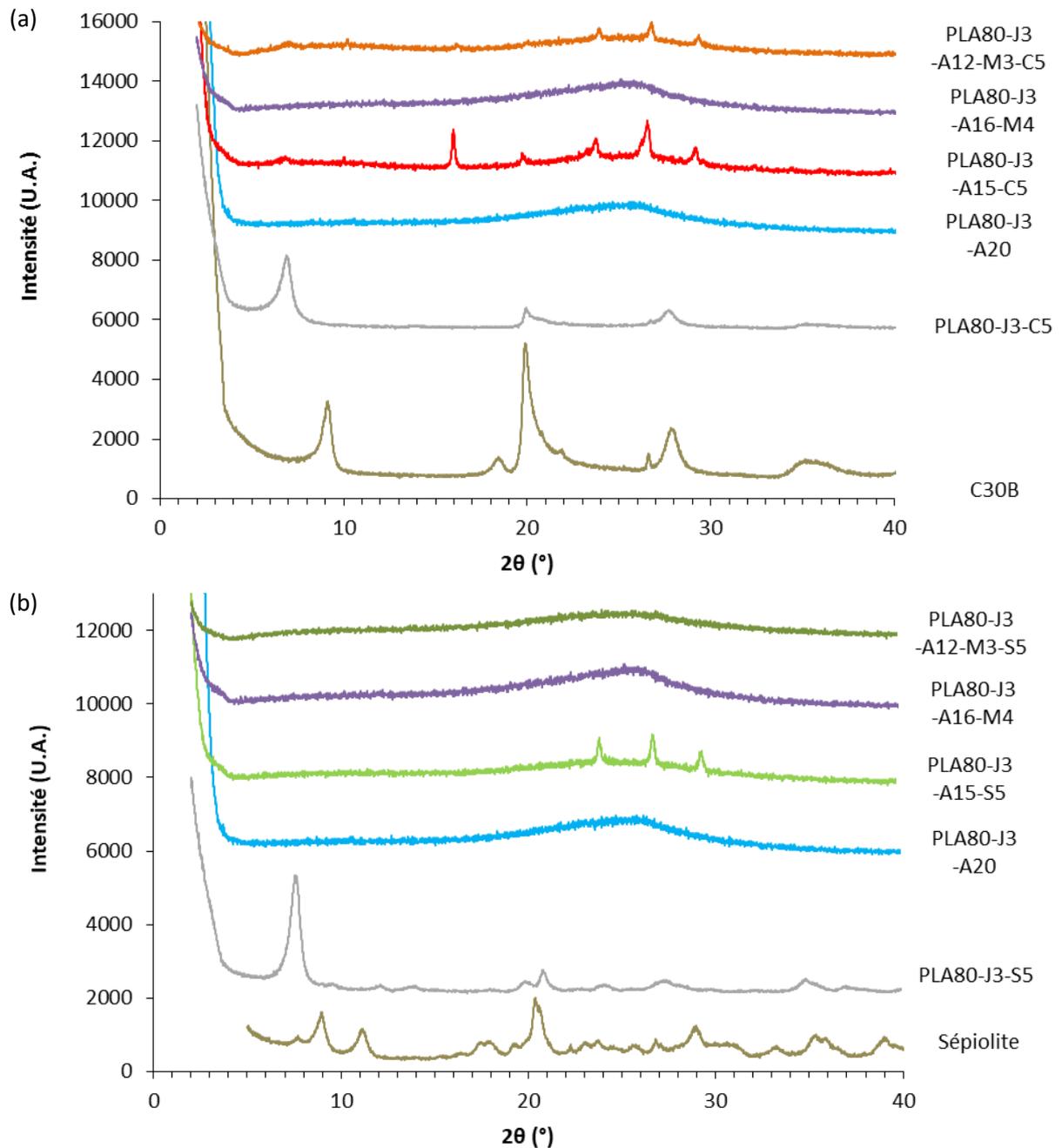


Figure 125 : Diffractogrammes des résidus des mélanges à base de C30B et de RF (a) et des résidus des mélanges à base de sépiolite et de RF (b) (U.A. = Unité arbitraire)

Ces pics révèlent la présence de phosphate de silicium dans ces échantillons, issu de la réaction entre l'APP et les phyllosilicates cloisite ou sépiolite lors de l'essai au cône calorimètre. Des études ont montré que les échantillons dans lesquels apparaît ce composé après un test au feu par cône calorimètre présentent un HRR peu élevé, signe que cette réaction chimique entre ces composés est favorable à la réaction au feu des échantillons [235], [317]. Le pic à $2\theta = 16^\circ$ visible sur le diffractogramme du résidu du mélange PLA80-J3-A15-C5 révèle la présence de phosphate de magnésium, également formé par cette même réaction chimique.

Aucun pic caractéristique de la sépiolite n'a été détecté dans les résidus des formulations contenant de la sépiolite avec des RF, ce qui laisse penser que toute la sépiolite a réagi avec l'APP pour former du phosphate de silicium. Dans les résidus des formulations contenant de la C30B avec des RF, quelques traces des pics caractéristiques de la C30B à $2\theta = 6$ et 20° sont visibles et montrent qu'il subsiste encore de la C30B n'ayant pas réagi.

Une analyse des résidus par microanalyse X (EDX) a été réalisée, afin de mesurer la quantité de phosphore présente dans les résidus et d'en déduire la fraction de phosphore restant dans la phase condensée à l'issue des essais au cône calorimètre (cf. Tableau 42) vis-à-vis de la fraction initiale introduite.

On note que ce sont dans les résidus des formulations PLA80-J3-A15-C5, PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-C5 qu'il reste le plus de phosphore, ce qui est en accord avec la formation de phosphate de silicium constaté par DRX. Le phosphore reste ainsi intégré dans le résidu solide et ne fait pas partie des composés issus de la décomposition thermique de l'APP qui partiraient sous forme d'aérosol en phase gazeuse. Les valeurs supérieures à 100% présentées dans le Tableau 42 s'expliquent par le fait que la microanalyse X est seulement une méthode semi-quantitative, lorsqu'elle est mise en œuvre sur des échantillons non plans et sans protocole incluant des échantillons étalons.

Tableau 42 : Fraction de phosphore (P) restant dans la phase condensée des résidus

	Taux de P présent initialement (%m)	Taux de résidu (%m)	Taux de P dans le résidu (%m)	Fraction P restant dans la phase condensée
PLA80-J3-A20	6,3	26,6	20,17	0,85
PLA80-J3-A15-C5	4,725	29	19,67	>1
PLA80-J3-A15-S5	4,725	25,9	20,9	>1
PLA80-J3-A16-M4	5,04	22,3	20,3	0,90
PLA80-J3-A12-M3-C5	3,78	16,5	21,7	0,95
PLA80-J3-A12-M3-S5	3,78	19,6	20,03	>1

III.4. Propriétés mécaniques

Les courbes en traction des éprouvettes imprimées par FDM des formulations étudiées sont représentées à la Figure 126. Le mélange de référence PLA80-J3b présente un comportement fragile, avec une contrainte maximale de l'ordre de 70 MPa et un allongement à la rupture d'environ 3%. En comparaison de celui-ci, tous les mélanges ignifugés présentent une contrainte maximale comprise entre 45 et 60 MPa (cf. Tableau 43). Concernant les propriétés ultimes, on peut distinguer deux comportements différents selon la composition des matériaux.

En effet, on observe un caractère peu ductile pour les mélanges PLA80-J3-A20 et PLA80-J3-A16-M4, chargés uniquement avec des RF, dont l'allongement est plus important que les autres mélanges tout en ayant des contraintes (maximale et à la rupture) plus faibles. Les autres mélanges, comportant des nanoparticules, présentent quant à eux un comportement plus fragile, leurs contraintes (maximale et à la rupture) et leurs déformations étant inférieures au mélange de base PLA80-J3b. On peut cependant remarquer que la présence de nanoparticules permet de garder une contrainte plus élevée et proche du mélange PLA80-J3b.

Ces résultats peuvent sans doute être attribués à une restriction de la mobilité moléculaire des chaînes de polymère durant la sollicitation mécanique, qui limite la ductilité des matériaux. Par ailleurs, la présence des nanoparticules pourrait générer une porosité plus élevée que celle du mélange PLA80-J3b et des formulations ne comportant que des RF.

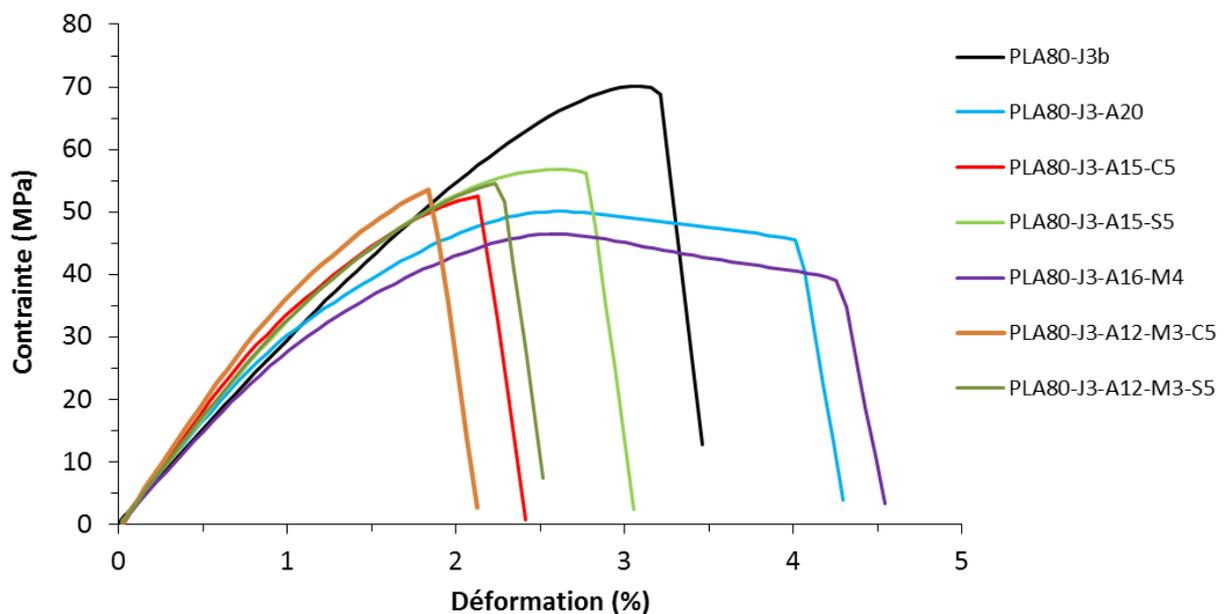


Figure 126 : Courbes de traction des mélanges compatibilisés ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

Tableau 43 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges compatibilisés ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF

	E (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PLA80-J3b	3454 ± 143	68,2 ± 1,6	3,0 ± 0,1	67,4 ± 1,6	3,1 ± 0,2
PLA80-J3-A20	3883 ± 125	49,0 ± 1,0	2,6 ± 0,0	45,2 ± 1,0	3,8 ± 0,4
PLA80-J3-A15-C5	4863 ± 329	53,0 ± 1,7	2,2 ± 0,2	53,0 ± 1,7	2,2 ± 0,2
PLA80-J3-A15-S5	3051 ± 629	58,0 ± 2,8	2,2 ± 0,0	57,1 ± 3,0	2,7 ± 0,2
PLA80-J3-A16-M4	3416 ± 264	46,0 ± 1,1	2,6 ± 0,0	39,6 ± 1,8	4,1 ± 0,7
PLA80-J3-A12-M3-C5	4683 ± 440	52,5 ± 3,2	1,8 ± 0,1	52,5 ± 3,2	1,8 ± 0,1
PLA80-J3-A12-M3-S5	4202 ± 467	54,5 ± 1,5	2,2 ± 0,2	54,5 ± 1,5	2,2 ± 0,2

IV. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'amélioration de la réaction au feu du mélange compatibilisé présentant les meilleures propriétés mécaniques à savoir le PLA80-J3-V2, par l'incorporation d'additifs retardateurs de flamme et/ou de nanoparticules minérales. L'étude de la dégradation thermique par ATG et de comportement au feu par PCFC et cône calorimètre des formulations préparées, composées de 5 à 20% d'additifs, a permis de mettre en évidence différentes compositions présentant une réaction au feu améliorée pour le mélange PLA80-J3-V2.

Dans un premier temps, l'ajout de 5% de nanoparticules de silice ou de phyllosilicates cloisite et sépiolite (à différents taux compris entre 1 et 5% pour cette dernière) a été testé.

Une modification de la dégradation thermique de la matrice PLA a été notée en fonction du taux de sépiolite et de la nature de la nanoparticule introduite. En ATG, la stabilité thermique de la phase PLA est d'autant plus améliorée (du fait d'une température de dégradation plus élevée (relevée d'après le pic de la dérivée de la masse)) que le taux de sépiolite introduit est important. À taux égal de 5%, la C30B et la silice R805 sont les nanoparticules qui ont conduit au meilleur résultat, avec une augmentation de près de 15°C de cette température par rapport à celle dans le mélange pur. Le comportement thermique en ATG du mélange PLA80-J3-S5 est similaire à celui du mélange PLA80-S5. Cela montre que le Joncryl contribue peu à la stabilité thermique du mélange, principalement apportée par la présence de la sépiolite. Lors de la pyrolyse des échantillons étudiée par PCFC, aucune évolution notable de la température de dégradation de la phase PLA n'a en revanche été relevée. Une baisse significative du pHRR de la matrice PLA a pu toutefois être notée avec l'augmentation du taux de sépiolite. À taux égal de 5% en nanoparticules, cette évolution est accentuée avec les autres nanoparticules comparées à la sépiolite, surtout avec la C30B. La formulation correspondante PLA80-J3-C5 présente également une modification sensible de la décomposition de la phase PA11, puisque le plus faible pHRR et la plus basse température de décomposition pour cette phase en comparaison du mélange PLA80-J3 ont été relevées.

Les résultats de comportement au feu obtenus par cône calorimètre suivent les mêmes tendances. En effet, une baisse du pHRR des échantillons a été observée qui est d'autant plus forte que le taux de sépiolite est élevé, la plus importante ayant été relevée pour la formulation PLA80-J3-C5. Cette dernière présente, avec le PLA80-J3-S5, le meilleur comportement au feu, avec une courbe HRR présentant un plateau sur un long intervalle de temps, signe typique d'une ignifugation significative, en comparaison des formulations PLA80-J3-Si5 et PLA80-J3-SiR5, à base de silice A200 et R805 respectivement. Cette réaction au feu améliorée est le résultat de la formation d'une couche barrière sur les résidus limitant les échanges de chaleur, de gaz et de matière en décomposition.

Une interaction positive entre le Joncryl et la sépiolite a également été mise en évidence vis-à-vis de la réaction au feu, en raison de la faculté du Joncryl à limiter l'émission de chaînes courtes lors de la dégradation thermique.

Dans un deuxième temps, l'ajout combiné de nanoparticules de phyllosilicates cloisite et sépiolite (retenues au vu des résultats de la première partie de ce chapitre) et de systèmes RF à base d'APP et de cyanurate de mélamine a été testé, ce type d'association étant fréquemment rencontré dans le domaine de l'ignifugation des polymères, dans l'optique de créer une synergie entre ces deux types de composés et d'obtenir ainsi des propriétés au feu optimales.

La pyrolyse des échantillons révèle la disparition du pic HRR associé à la dégradation de la phase PA11, qui pourrait s'expliquer par des réactions chimiques entre le PA11 et l'APP, le PA11 jouant le rôle d'agent de carbonnement et l'APP celui de source d'acide dans ce type de système.

Ces réactions participent à une amélioration de la stabilité thermique du mélange PLA80-J3, puisqu'une réduction du pHRR et du THR ont été constatées (à l'exception du PLA80-J3-A16-M4 qui présente un pHRR plus élevé). Les deux formulations comportant 5% de sépiolite PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-S5 et celle à base de 5% de C30B et de 15% d'APP PLA80-J3-A15-C5 présentent le pHRR le moins élevé, 8 à 20% plus faible que celui du mélange PLA80-J3.

Les résultats des essais au cône calorimètre confirment que ces trois formulations possèdent le comportement au feu le plus favorable vis-à-vis des autres formulations étudiées. Elles présentent en effet un temps d'ignition jusqu'à 20% plus important et un pHRR de 55 à 59% plus faible, par rapport au mélange PLA80-J3. Ces mêmes formulations conduisent enfin à la formation du plus fort taux de résidus compris entre 19,6 et 29%. Une expansion importante des résidus formés, typique du phénomène d'intumescence par emprisonnement des gaz formés sous la couche supérieure, a été observée pour les formulations ne comportant que des RF. Un gonflement moins important est aussi observable sur les résidus des autres formulations, plus accentué pour les formulations ne comportant que de l'APP comme RF. L'analyse de la composition chimique des résidus par DRX a révélé la formation de phosphates de silicium et de magnésium, résultant de la réaction entre l'APP et les phyllosilicates cloisite ou sépiolite, dans les résidus des formulations PLA80-J3-A15-C5, PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-C5. Cela va de pair avec la fraction de phosphore restante dans ces échantillons, qui confirme l'occurrence de cette réaction synergique entre l'APP et la C30B ou la sépiolite.

La caractérisation des propriétés mécaniques en traction des formulations de cette deuxième partie, mises en forme par FDM, a été entreprise. Elle révèle que l'incorporation des RF et des nanoparticules réduit la contrainte maximale du mélange PLA80-J3, les propriétés ultimes à la rupture étant différentes selon la nature des additifs.

En effet, les formulations uniquement ignifugées avec des RF ont un comportement peu ductile avec un allongement à la rupture 25% plus élevé que le mélange pur, alors que les formulations associant des nanoparticules et des RF ont un comportement plus fragile avec une réduction de 13 à 42% de l'allongement à la rupture.

Trois formulations présentent donc les meilleures propriétés de réactions au feu et propriétés mécaniques : le PLA80-J3-A15-C5, le PLA80-J3-A15-S5 et le PLA80-J3-A12-M3-S5. Ces dernières formulations à base de sépiolite présentent le meilleur compromis en termes de performances sur ces deux types de propriétés, étant donné qu'elles possèdent le pHRR et le MAHRE le plus faible tout en préservant au mieux le comportement mécanique du mélange PLA80-J3.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont été consacrés à l'élaboration et à la caractérisation des propriétés de nanocomposites à base d'un alliage de PLA et de PA11 biosourcé. L'objectif de cette étude était d'obtenir un matériau biosourcé aux propriétés thermiques, mécaniques et de réaction au feu améliorées par le contrôle de sa morphologie et l'ajout de nanoparticules et de retardateurs de flamme (RF). Un objectif complémentaire a également été d'évaluer les performances des formulations développées, en relation avec un mode d'élaboration par fabrication additive

Dans ce but, les travaux ont été axés sur la formulation d'un mélange PLA/PA11 80/20 m/m (PLA80), dont la compatibilisation, indispensable à l'obtention de propriétés optimales, a été recherchée selon deux méthodes : l'ajout de nanoparticules de silice (Chapitre 3) ou celui d'un copolymère époxyde multifonctionnel réactif, le Joncryl (Chapitre 4). Une fois la compatibilisation acquise par la méthode la plus adaptée et le matériau présentant les meilleures propriétés mécaniques sélectionné, l'incorporation de nanoparticules de phyllosilicates et d'agents retardateurs de flamme dans ce matériau, afin de lui conférer un comportement au feu amélioré, a été étudiée (Chapitre 5).

L'ajout de nanoparticules de silice dans le mélange PLA80 a conduit à d'importantes modifications de la morphologie et des propriétés rhéologiques de celui-ci, selon leur localisation. Celle-ci est fonction de la nature chimique de la surface de la silice : si elle est hydrophile, les nanoparticules sont confinées quasi exclusivement dans les phases dispersées de PA11, alors que si elle est hydrophobe, les nanoparticules viennent se placer à l'interface PLA/PA11. Cette différence de localisation influe sur la morphologie des phases dispersées de PA11. En présence de la silice hydrophile, les phases dispersées de PA11 sont allongées, orientées dans la direction de l'extrusion par coalescence conduisant à une structure proche de la co-continuité du mélange associé PLA80-Si5. En revanche, en présence de la silice hydrophobe, elles restent sphériques par inhibition de la coalescence de manière analogue à l'effet Pickering. Une légère émulsification a été observée dans le mélange correspondant PLA80-SiR5, car le diamètre en nombre diminue. Au vu des résultats de MEB et de granulométrie, nous avons fait l'hypothèse que les phases dispersées de PA11 se regroupent entre elles par un effet '*bridging*' de la silice hydrophobe les reliant entre elles. On peut également considérer qu'un effet compatibilisant est réalisé, avec diminution de la tension interfaciale en raison de ce phénomène de stabilisation à l'interface.

La rhéologie des mélanges nanocomposites à base de silice préparés s'est révélée également bien différente de celle du mélange PLA80, du fait de la localisation spécifique de chaque silice. En effet, une augmentation nette de la viscosité complexe du mélange PLA80 avec les silices A200 et R805 et l'apparition d'un plateau aux basses fréquences sur les courbes du module de conservation ont été constatées, mettant en évidence la formation d'un réseau solide constitué par les nanoparticules de silice.

Ce réseau apparaît plus efficace avec les nanoparticules de silice hydrophobe, car la viscosité complexe du mélange PLA80-SiR5 est plus élevée que celle du mélange PLA80-Si5. Cela est probablement dû au mécanisme de '*bridging*' mentionné ci-dessus.

Enfin, malgré le potentiel effet compatibilisant observé avec la silice hydrophobe, les propriétés mécaniques ultimes du nanocomposite PLA80-SiR5 sont similaires à celles du mélange PLA80.

L'ajout de Joncryl, copolymère époxyde multifonctionnel réactif utilisé comme allongeur de chaînes des polyesters, s'est en revanche révélé améliorer de manière efficace l'adhésion à l'interface pour le mélange PLA80. L'évaluation préalable de la réactivité du Joncryl avec le PLA et le PA11, par la caractérisation des propriétés de PLA et de PA11 modifiés avec différents taux de Joncryl, a démontré que le Joncryl réagissait bien plus favorablement avec le PLA qu'avec le PA11. Une fois ce constat posé et sur la base de travaux antérieurs, nous avons observé que le fait d'allonger les chaînes de PLA avec 4%*m* de Joncryl, puis d'ajouter ce PLA modifié Joncryl (PLA-J4) en tant que mélange-maître avec le PA11, était la meilleure voie pour constituer des mélanges à matrice PLA80 avec une fine morphologie, signe d'une meilleure émulsification du système. Un effet compatibilisant du Joncryl dans les mélanges préparés selon cette méthode, comprenant entre 0,5 et 3%*m* de Joncryl au total, a été confirmé par une baisse de la tension interfaciale estimée par le biais du modèle de Wu.

Les analyses thermiques et rhéologiques montrent que l'ajout de Joncryl impacte favorablement la cristallisation, la stabilité thermique et la viscosité complexe du mélange PLA80 jusqu'à un taux de 1,5%*m* de Joncryl dans le mélange total. Ces évolutions sont révélatrices de la réaction interfaciale entre le PLA et le PA11 avec le Joncryl. Au-dessus de 1,5%*m* de Joncryl dans le mélange total, la présence d'un excès de Joncryl n'ayant pu réagir avec les polymères en présence provoque une baisse de ces propriétés. Les essais mécaniques en traction confirment l'occurrence de la réaction du Joncryl à l'interface entre le PLA et le PA11, qui améliore l'adhésion de cette dernière, et permet d'obtenir une nette amélioration des propriétés mécaniques ultimes des mélanges compatibilisés, mis en forme par injection, d'autant plus importante que le taux de Joncryl est élevé. Les mélanges comportant 2 et 3%*m* de Joncryl se caractérisent en particulier par un comportement de type ductile.

Les propriétés mécaniques ultimes des échantillons mis en forme par fabrication additive avec le procédé de dépôt de fil fondu (FDM) s'améliorent aussi avec le taux de Joncryl. Cependant, les éprouvettes préparées par FDM se révèlent fragiles, y compris à 2 et 3%*m* de Joncryl, et présentent une contrainte maximale et un allongement à la rupture bien inférieurs, comparés à ceux des éprouvettes injectées. Cet écart de comportement s'explique principalement par le manque d'adhésion et la porosité entre les filaments déposés au cours du procédé FDM, malgré la contribution plus élevée de la phase dispersée liée à un meilleur allongement de celle-ci observé dans les filaments pour FDM préparés.

Enfin, par l'ajout combiné de nanoparticules de phyllosilicates cloisite et sépiolite et de RF APP et cyanurate de mélamine, une meilleure réaction au feu pour le mélange compatibilisé avec 3%*m* de Joncryl, présentant les meilleures propriétés mécaniques, a pu être obtenue. L'étude des propriétés thermiques et de comportement au feu par cône calorimètre des formulations préparées, composées de 5 à 20% d'additifs, a permis de mettre en évidence différentes compositions pour y parvenir.

Dans un premier temps, l'ajout de 5% de nanoparticules de silice ou de phyllosilicates cloisite et sépiolite (à différents taux compris entre 1 et 5% pour cette dernière) a été testé. Les résultats montrent une amélioration de la stabilité thermique de la matrice PLA, en fonction du taux de sépiolite et de la nature de la nanoparticule introduite. Une hausse de la température de dégradation et une baisse de l'intensité du pic HRR de cette phase ont en effet été relevées, et sont d'autant plus importantes que le taux de sépiolite introduit est élevé. À taux égal de 5%, la C30B conduit au meilleur résultat vis-à-vis de ces paramètres. Les résultats de comportement au feu obtenus par cône calorimètre suivent les mêmes tendances, puisqu'une baisse du pHRR des échantillons a été observée d'autant plus forte que le taux de sépiolite est élevé, la plus importante ayant été relevée pour la formulation PLA80-J3-C5 et PLA80-J3-S5. Cette réaction au feu améliorée est le résultat de la formation d'une couche barrière sur les résidus limitant les échanges de chaleur, de gaz et de matière en décomposition, ce qui n'est pas le cas avec les silices qui agissent par restriction de la mobilité macromoléculaire.

Dans un deuxième temps, l'ajout combiné de nanoparticules de phyllosilicates cloisite et sépiolite (retenues au vu des résultats de la première partie de ce chapitre) et de systèmes RF à base d'APP et de cyanurate de mélamine a été testé. La disparition du pic HRR associé à la dégradation de la phase PA11 lors de la pyrolyse des échantillons au PCFC a mis en évidence l'occurrence de réactions chimiques entre le PA11 et l'APP, le PA11 jouant le rôle d'agent de charbonnement et l'APP celui de source d'acide dans ce type de système, qui participent à l'amélioration de la stabilité thermique du mélange PLA80-J3, puisqu'une réduction du pHRR et du THR ont été constatées. Lors des tests au cône calorimètre, trois formulations parmi les six étudiées possèdent des propriétés de réaction au feu plus favorables à une ignifugation réussie. Il s'agit des formulations PLA80-J3-A15-C5, PLA80-J3-A15-S5 et PLA80-J3-A12-M3-S5, qui se caractérisent par un pHRR et un MAHRE les plus faibles, un temps d'ignition le plus long et un taux de résidu le plus important par rapport au mélange PLA80-J3. Suite au test au cône calorimètre, leurs résidus sont légèrement expansés et contiennent du phosphate de silicium, caractéristiques de réactions synergiques entre l'APP et les nanoparticules de phyllosilicates C30B ou sépiolite.

Au final, au vu des propriétés mécaniques de ces trois formulations, on peut dire que les deux formulations à base de 5% de sépiolite permettent d'avoir le meilleur compromis entre réaction au feu et performance mécanique, parce qu'elles possèdent le pHRR et le MAHRE le plus faible tout en préservant au mieux le comportement mécanique du mélange PLA80-J3.

Les résultats obtenus au cours de ce travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites à base d'un mélange de PLA et de PA11 laissent entrevoir un certain nombre de perspectives.

D'abord, d'un point de vue théorique, nous avons pu relever dans la littérature une grande disparité des valeurs de la tension interfaciale entre le PLA et le PA11. Comme nous l'avons mentionné, il existe une potentielle réactivité entre ces deux polymères par le biais de réactions d'interchange, qui viennent perturber la mesure pour déterminer la tension interfaciale. Aussi, il serait nécessaire de caractériser par des techniques adaptées, les copolymères formés à l'interface PLA/PA11 par le biais de ce type de réactions, et déterminer leur influence sur la tension interfaciale.

Ensuite, une partie de nos travaux a été dédiée à l'usage du procédé de fabrication additive FDM pour mettre en forme les mélanges nanocomposites préparés. En comparaison du procédé d'injection, l'utilisation de ce procédé a conduit à l'obtention de propriétés mécaniques réduites, dû à la fragilité interne des échantillons causée principalement par le manque d'adhésion et la porosité entre les filaments déposés au cours du procédé FDM. Des recherches sont donc à mener dans la détermination des paramètres optimaux de ce procédé pour remédier à ces problèmes. Au vu de la morphologie allongée des phases dispersées de PA11 à l'intérieur des filaments pour FDM préparés, orientées dans leur direction longitudinale, il serait également intéressant de déposer le fil fondu en sortie de la buse d'impression dans la longueur des éprouvettes produites, soit un angle de dépose de 0° , à la place d'un angle de 45° comme cela a été pratiqué dans nos travaux. Cela permettrait d'aligner les phases dispersées de PA11, vers laquelle le transfert de contrainte au sein du mélange PLA80 s'effectue, dans la direction de la sollicitation mécanique imposée par le test de traction, en vue d'obtenir un allongement à la rupture plus important des échantillons. Rappelons aussi que le contrôle de caractéristiques telles que l'adhésion entre les constituants (polymères, nanoparticules, RF, etc.) et leur dispersion, la viscosité ou bien encore la fenêtre de cristallisation pour les nanocomposites et alliages de polymères constitue un verrou scientifique au développement de ces matériaux pour la fabrication additive, et nécessite des investigations complémentaires.

Enfin, si l'on se place dans un contexte plus général concernant le développement durable, il faut souligner que les matériaux développés dans notre étude sont « modèles », et que leur contenu biosourcé et empreinte environnementale restent à améliorer, notamment via l'utilisation d'analyses de cycle de vie. En effet, seuls les polymères PLA et PA11 les constituant sont biosourcés et seul le PLA est biodégradable. Signalons en outre que d'autres travaux de thèse en cours au C2MA portent sur le développement de systèmes retardateurs de flamme plus « verts » et de nouveaux alliages biosourcés.

Pour finir, il serait aussi intéressant de réaliser une étude du vieillissement des matériaux développés dans notre étude, afin de savoir si l'usage de ces matériaux pour des applications durables peut être envisagé et serait viable en vue qu'ils puissent se substituer à des polymères pétrosourcés.

Valorisation scientifique

Ce travail de thèse a donné lieu à deux articles dans des revues internationales et à deux communications orales lors de congrès (un national et un international).

- **Publications :**

- Dumazert L., Rasselet D., Pang B., Gallard B., Kennouche S., Lopez-Cuesta J.-M. "Thermal stability and fire reaction of poly(butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives." *Polymers for Advanced Technologies*, **2018**, 29, 69-83.
- Rasselet D., Caro-Bretelle A.-S., Taguet A., Lopez-Cuesta J.-M. "Reactive Compatibilization of PLA/PA11 Blends and Their Application in Additive Manufacturing." *Materials*, **2019**, 12, 485.

- **Présentations orales :**

- Rasselet D., Caro-Bretelle A.-S., Taguet A., Lopez-Cuesta J.-M. « Morphologie et rhéologie de mélanges acide polylactique/polyamide 11 chargés avec des nanoparticules de silice. » 15^{èmes} Journées scientifiques du Groupe Français des Polymères (GFP) section Méditerranée, les 15 et 16 mars 2018 à Montpellier (France).
- Rasselet D., Caro-Bretelle A.-S., Taguet A., Lopez-Cuesta J.-M. "Morphology, thermal and mechanical properties of compatibilized polylactic acid/polyamide 11 blends and their application in additive manufacturing." 4th International Conference on Bio-based Polymers and Composites (BiPoCo), du 2 au 6 septembre 2018 à Balatonfüred (Hongrie).

Références bibliographiques

- [1] ONU, "Journée de l'environnement, 5 juin 2018," 2018. [Online]. Available: <http://www.un.org/fr/events/environmentday/sgmessage.shtml>. [Accessed: 12-Nov-2018].
- [2] Ministère de la Transition écologique et solidaire, "100% plastiques recyclés en 2025 : 55 industriels et fédérations s'engagent en faveur du recyclage et de l'éco-conception," 2018. [Online]. Available: <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/100-plastiques-recycles-en-2025-55-industriels-et-federations-sengagent-en-faveur-du-recyclage-et>. [Accessed: 12-Nov-2018].
- [3] European Bioplastics, "BIOPLASTICS facts and figures," 2018.
- [4] Plastics Europe, "CP 19/06/18 - L'INDUSTRIE DES MATIÈRES PLASTIQUES, UNE INDUSTRIE PERFORMANTE ET CONTESTÉE," 2018. [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/fr/newsroom/press-releases/lindustrie-des-matieres-plastiques-une-industrie-performante-et-contestee>. [Accessed: 12-Nov-2018].
- [5] A. Taguet, P. Cassagnau, and J.-M. Lopez-Cuesta, "Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1526–1563, 2014.
- [6] L. Elias, F. Fenouillot, J.-C. Majesté, G. Martin, and P. Cassagnau, "Migration of Nanosilica Particles in Polymer Blends," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, no. April, pp. 1976–1983, 2008.
- [7] P. J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 8, pp. 660–661, 1941.
- [8] M. L. Huggins, "Solutions of long chain compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 5, pp. 440–440, 1941.
- [9] Y. Germain and M. Glotin, "Introduction à la mécanique des polymères," in *Introduction à l'optimisation des alliages de polymères*, C. G'ssell and J.-M. Haudin, Eds. Institut national polytechnique de Lorraine, 1995, pp. 211–223.
- [10] C. W. Macosko, "Morphology development and control in immiscible polymer blends.," *Macromol. Symp.*, vol. 149, pp. 171–184, 2000.
- [11] W. P. Gergen, R. G. Lutz, and S. Davison, "Hydrogenated block copolymers in thermoplastic elastomer interpenetrating polymer networks.," in *Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, Eds. Hanser Publishers: Munich, 1996.
- [12] C. Koning, M. Van Dui, C. Pagnouille, and R. Jerome, "Strategies for Compatibilization of Polymer Blends," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 707–757, 1998.
- [13] C. E. Scott and C. W. Macosko, "Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending," *Polymer (Guildf)*, vol. 36, no. 3, pp. 461–470, 1995.
- [14] G. I. Taylor, "The viscosity of a Fluid Containing Small Drops of another Fluid," in *Proceedings of the Royal Society of London, Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1932, vol. 138(834), p. 41.
- [15] G. I. Taylor, "The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow," in *Proceedings of the Royal Society of London, Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1934, vol. 146(A858), pp. 501–523.
- [16] H. P. Grace, "Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in such Systems," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 14, no. 3–6, pp. 225–277, 1982.
- [17] S. Wu, "Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends - Interfacial and Rheological Effects," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 335–343, 1987.
- [18] G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, "Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, p. 553, 1990.
- [19] B. D. Favis, "The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 2, pp. 285–300, 1990.
- [20] U. Sundararaj and C. W. Macosko, "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization," *Macromolecules*, vol. 28, p. 2647, 1995.
- [21] N. Grizzuti and O. Bifulco, "Effects of coalescence and breakup on the steady state morphology of

- an immiscible polymer blend in shear flow," *Rheol. Acta*, vol. 36, no. 4, pp. 406–415, 1997.
- [22] P. Sarazin and B. D. Favis, "Influence of temperature-induced coalescence effects on co-continuous morphology in poly([epsilon]-caprolactone)/polystyrene blends.," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 16, pp. 5966–5978, 2005.
- [23] A. K. Chesters, "The Modelling of Coalescence Processes in Fluid-Liquid Dispersions: A Review of Current Understanding," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 69, no. 4, pp. 259–270, 1991.
- [24] J. J. Elmendorp and A. K. Van der Vegt, "A Study on Polymer Blending Microrheology: Part IV. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 19, pp. 1332–1338, 1986.
- [25] J. M. H. Janssen and H. E. H. Meijer, "Dynamics of liquid-liquid mixing - A 2-zone model," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 22, pp. 1766–1780, 1995.
- [26] I. Vinckier, P. Moldenaers, A. M. Terraciano, and N. Grizzuti, "Droplet size evolution during coalescence in semiconcentrated model blends," *AIChE J.*, vol. 44, no. 4, pp. 951–958, 1998.
- [27] D. R. Paul and S. Newman, "Chapter 12: Interfacial agents for polymer blends," in *Polymer blends*, Volume 2., Academic press, New-York, 1978, pp. 35–62.
- [28] M. Xanthos, "Interfacial agents for multiphase polymer systems: Recent advances," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 21, pp. 1392–1400, Nov. 1988.
- [29] L. Z. Pillon and L. a. Utracki, "Compatibilization of polyester/polyamide blends via catalytic ester-amide interchange reaction," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 17, pp. 1300–1305, 1984.
- [30] Z. Yao, J.-M. Sun, Q. Wang, and K. Cao, "Study on Ester–Amide Exchange Reaction between PBS and PA6IcoT," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, p. 751, 2011.
- [31] L.-T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 820–852, 2008.
- [32] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliemers, and S. de Vos, "Production and purification of lactic acid and lactide," in *Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications*, R. Auras, L. Lim, S. Selka, and H. Tsuji, Eds. Wiley, 2010, pp. 3–18.
- [33] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly (Lactic Acid)," *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2002.
- [34] J. J. Kolstad, "Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, no. 7, pp. 1079–1091, 1996.
- [35] P. De Santis and A. J. Kovacs, "Molecular conformation of poly(S-lactic acid)," *Biopolymers*, vol. 6, no. 3, pp. 299–306, Mar. 1968.
- [36] T. Miyata and T. Masuko, "Morphology of poly(l-lactide) solution-grown crystals," *Polymer (Guildf)*., vol. 38, no. 16, pp. 4003–4009, Aug. 1997.
- [37] B. Eling, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, "Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres," *Polymer (Guildf)*., vol. 23, no. 11, pp. 1587–1593, Oct. 1982.
- [38] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, and B. Lotz, "Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, no. 25, pp. 8909–8919, Dec. 2000.
- [39] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, and M. Matsuda, "Crystallization and Melting Behavior of Poly (l-lactic Acid)," *Macromolecules*, vol. 40, no. 26, pp. 9463–9469, 2007.
- [40] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A. Domb, "Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC," *Macromolecules*, vol. 41, no. 4, pp. 1352–1357, 2008.
- [41] J. Menczel and B. Wunderlich, "Heat capacity hysteresis of semicrystalline macromolecular glasses," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 19, no. 5, pp. 261–264, May 1981.
- [42] N. Delpouve, A. Saiter, J. F. Mano, and E. Dargent, "Cooperative rearranging region size in semicrystalline poly(l-lactic acid)," *Polymer (Guildf)*., vol. 49, no. 13–14, pp. 3130–3135, Jun. 2008.
- [43] E. Zuza, J. M. Ugartemendia, A. Lopez, E. Meaurio, A. Lejardi, and J.-R. Sarasua, "Glass transition behavior and dynamic fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions," *Polymer (Guildf)*., vol. 49, no. 20, pp. 4427–4432, Sep. 2008.
- [44] G. Perego, G. D. Cella, and C. Bastioli, "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic

- acid) mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 37–43, Jan. 1996.
- [45] H. Tsuji, R. Okino, H. Daimon, and K. Fujie, "Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2245–2252, Mar. 2006.
- [46] C. Courgneau, S. Domenek, R. Lebossé, A. Guinault, L. Avérous, and V. Ducruet, "Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 2, pp. 180–189, Feb. 2012.
- [47] A. Guinault, C. Sollogoub, V. Ducruet, and S. Domenek, "Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 4, pp. 779–788, Apr. 2012.
- [48] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004.
- [49] J. J. Cooper-White and M. E. Mackay, "Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, no. 15, pp. 1803–1814, Aug. 1999.
- [50] Q. Fang and M. A. Hanna, "Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 10, no. 1, pp. 47–53, Jun. 1999.
- [51] S. Jacobsen and H. G. Fritz, "Plasticizing polylactide? the effect of different plasticizers on the mechanical properties," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1303–1310, Jul. 1999.
- [52] A. Sodergard, "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1123–1163, 2002.
- [53] K. Van de Velde and P. Kiekens, "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications," *Polym. Test.*, vol. 21, no. 4, pp. 433–442, Jan. 2002.
- [54] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, "Toughening Polylactide," *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 85–108, 2008.
- [55] H. Yamane and K. Sasai, "Effect of the addition of poly(d-lactic acid) on the thermal property of poly(l-lactic acid)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 8, pp. 2569–2575, Apr. 2003.
- [56] H. Tsuji, "Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications," *Macromol. Biosci.*, vol. 5, no. 7, pp. 569–597, 2005.
- [57] Y. Furuhashi, Y. Kimura, N. Yoshie, and H. Yamane, "Higher-order structures and mechanical properties of stereocomplex-type poly(lactic acid) melt spun fibers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 16, pp. 5965–5972, Jul. 2006.
- [58] V. Krikorian and D. J. Pochan, "Poly (l-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite: Fabrication, Characterization, and Properties," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 22, pp. 4317–4324, 2003.
- [59] T.-M. Wu and C.-Y. Wu, "Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 9, pp. 2198–2204, Sep. 2006.
- [60] S. Sinha Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, Nov. 2003.
- [61] S. R. Suprakas, M. Pralay, O. Masami, Y. Kazunobu, and K. Ueda, "New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties," *Macromolecules*, vol. 35, no. 8, pp. 3104–3110, 2002.
- [62] M.-A. Paul, M. Alexandre, P. Degée, C. Henrist, A. Rulmont, and P. Dubois, "New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 2, pp. 443–450, Jan. 2003.
- [63] S. S. Sabet and A. A. Katbab, "Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, no. 4, pp. 1954–1963, Feb. 2009.
- [64] C. Guang-Xin, K. Hun-Sik, S. Jae-Hun, and J.-S. Yoon, "Role of Epoxy Groups on Clay Surface in the Improvement of Morphology of Poly(l-lactide)/Clay Composites," *Macromolecules*, vol. 38, no. 9, pp. 3738–3744, 2005.
- [65] K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, "Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 4, pp. 1433–1441, 2009.

- [66] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1498–1525, Aug. 2014.
- [67] R. T. De Silva, M. Soheilmooghaddam, K. L. Goh, M. U. Wahit, S. A. H. Bee, S.-P. Chai, and P. Pasbakhsh, "Influence of the processing methods on the properties of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 3, pp. 861–869, Mar. 2016.
- [68] Y. Chen, L. M. Geever, J. A. Killion, J. G. Lyons, C. L. Higginbotham, and D. M. Devine, "Halloysite nanotube reinforced polylactic acid composite," *Polym. Compos.*, vol. 38, no. 10, pp. 2166–2173, Oct. 2017.
- [69] K. Prashantha, B. Lecouvet, M. Sclavons, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 3, p. n/a-n/a, May 2012.
- [70] P. Krishnaiah, C. T. Ratnam, and S. Manickam, "Development of silane grafted halloysite nanotube reinforced polylactide nanocomposites for the enhancement of mechanical, thermal and dynamic-mechanical properties," *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 583–595, Jan. 2017.
- [71] S. Bourbigot and G. Fontaine, "Flame retardancy of polylactide: an overview," *Polym. Chem.*, vol. 1, no. 9, p. 1413, 2010.
- [72] K. Kimura and Y. Horikoshi, "Bio-based polymers," *Fujitsu Sci. Tech. J.*, vol. 41, no. 2, pp. 173–180, 2005.
- [73] K. Iga, T. Ueno, K. Mizuno, T. Ishikawa, and K. Takeda, "The Flammability and Cage Effect of the Immiscible Alloy Polycarbonate/Polylactic Acid," *Kobunshi Ronbunshu*, vol. 64, no. 9, pp. 561–567, 2007.
- [74] H. Nishida, Y. Fan, T. Mori, N. Oyagi, Y. Shirai, and T. Endo, "Feedstock Recycling of Flame-Resisting Poly(lactic acid)/Aluminum Hydroxide Composite to l,l-lactide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 5, pp. 1433–1437, 2005.
- [75] H. Kubokawa, M. Ohta, and T. Hatakeyama, "Flame-Retarding of Polylactide Fabrics.," *Sen'i Gakkaishi*, vol. 55, no. 7, pp. 290–297, Jul. 1999.
- [76] R. Sonnier, A. Taguet, L. Ferry, and J.-M. Lopez-Cuesta, "Flame Retardant Biobased Polymers," in *Towards Bio-based Flame Retardant Polymers*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1–32.
- [77] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, and R. Delobel, "Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 628–635, Jun. 2008.
- [78] J. Zhan, L. Song, S. Nie, and Y. Hu, "Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 3, pp. 291–296, Mar. 2009.
- [79] S. Xuan, X. Wang, L. Song, W. Xing, H. Lu, and Y. Hu, "Study on flame-retardancy and thermal degradation behaviors of intumescent flame-retardant polylactide systems," *Polym. Int.*, vol. 60, no. 10, pp. 1541–1547, Oct. 2011.
- [80] G. Stoclet, M. Sclavons, B. Lecouvet, J. Devaux, P. Van Velthem, A. Boborodea, S. Bourbigot, and N. Sallem-Idrissi, "Elaboration of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites by means of water assisted extrusion: structure, mechanical properties and fire performance," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 101, pp. 57553–57563, Nov. 2014.
- [81] J.-M. Lopez-Cuesta and F. Laoutid, "Multicomponents FR systems: polymer nanocomposites combined with additional materials," in *Fire retardancy of polymeric materials*, A. Morgan and C. A. Wilkie, Eds. 2010.
- [82] G. Fontaine and S. Bourbigot, "Intumescent polylactide: A nonflammable material," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 6, pp. 3860–3865, Sep. 2009.
- [83] Z. Matusinovic and C. A. Wilkie, "Fire retardancy and morphology of layered double hydroxide nanocomposites: a review," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 36, p. 18701, Aug. 2012.
- [84] D.-Y. Wang, A. Leuteritz, Y.-Z. Wang, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "Preparation and burning behaviors of flame retarding biodegradable poly(lactic acid) nanocomposite based on zinc aluminum layered double hydroxide," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 12, pp. 2474–2480, Dec. 2010.

- [85] D. M. Fox, J. Lee, C. J. Citro, and M. Novy, "Flame retarded poly(lactic acid) using POSS-modified cellulose. 1. Thermal and combustion properties of intumescent composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 2, pp. 590–596, Feb. 2013.
- [86] D. M. Fox, M. Novy, K. Brown, M. Zammarano, R. H. Harris, M. Murariu, E. D. McCarthy, J. E. Seppala, and J. W. Gilman, "Flame retarded poly(lactic acid) using POSS-modified cellulose. 2. Effects of intumescent flame retardant formulations on polymer degradation and composite physical properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 106, pp. 54–62, Aug. 2014.
- [87] M. Murariu, A. L. Dechief, L. Bonnaud, Y. Paint, A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot, and P. Dubois, "The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 889–900, May 2010.
- [88] M. Joshi, *Textbook of field crops*. 2015.
- [89] M. I. Kohan, *Nylon Plastics*. New York: Wiley, 1973.
- [90] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2004.
- [91] Y. Kinoshita, "An investigation of the structures of polyamide series," *Die Makromol. Chemie*, vol. 33, no. 1, pp. 1–20, 1959.
- [92] W. P. Slichter, "Crystal structures in polyamides made from ω -amino acids," *J. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 130, pp. 259–266, Apr. 1959.
- [93] J. H. Magill, "Formation of spherulites in polyamides. IV. Even-odd polyamides and poly(ω -aminocarboxylic acids)," *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 7, no. 1, pp. 123–142, Jan. 1969.
- [94] M. Dosiere and J. J. Point, "Anisotropic swelling of doubly oriented nylon-11 with a lamellar structure," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 22, no. 4, pp. 749–758, Apr. 1984.
- [95] G. H. Herman, F. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, *Encyclopedia of polymer science and technology plastics, resins, rubbers, fibers, volume 11, polyesters to rayons*. New York: Wiley-Interscience, 1969.
- [96] D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, 3rd Editio. Elsevier Science, 1997.
- [97] J. P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, and A. Drobaczynski, *Précis de matières plastiques : Structure-propriétés-mise en oeuvre et applications*,. Nathan afnor, 1994.
- [98] R. Puffr and J. Šebenda, "On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 16, no. 1, pp. 79–93, Mar. 2007.
- [99] Fabienne Poulard, "Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hygrothermal," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [100] G. Serpe and N. Chaupart, "Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, no. 14, pp. 2351–2365, Oct. 1996.
- [101] G. Filippone, S. C. Carroccio, G. Curcuruto, E. Passaglia, C. Gambarotti, and N. T. Dintcheva, "Time-resolved rheology as a tool to monitor the progress of polymer degradation in the melt state – Part I: Thermal and thermo-oxidative degradation of polyamide 11," *Polymer (Guildf.)*, vol. 72, pp. 134–141, 2015.
- [102] M. J. Oliveira and G. Botelho, "Degradation of polyamide 11 in rotational moulding," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 139–146, Jan. 2008.
- [103] S. Acierno and P. Van Puyvelde, "Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 2, pp. 666–670, 2005.
- [104] C. Gourier, "Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin T," Université de Bretagne Sud, 2016.
- [105] Arkema, "RILSAN® PA 11: CREATED FROM A RENEWABLE SOURCE," 2005.
- [106] S. V. Levchik, L. Costa, and G. Camino, "Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 36, no. 1, pp. 31–41, Jan. 1992.
- [107] S. Huang, M. Wang, T. Liu, W.-D. Zhang, W. C. Tjiu, C. He, and X. Lu, "Morphology, thermal, and rheological behavior of nylon 11/multi-walled carbon nanotube nanocomposites prepared by melt compounding," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 6, pp. 1063–1068, Jun. 2009.
- [108] S. C. Lao, J. H. Koo, T. J. Moon, M. Londa, C. C. Ibeh, G. E. Wissler, and L. A. Pilato, "Flame-retardant polyamide 11 nanocomposites: Further thermal and flammability studies," *J. Fire Sci.*, vol. 29, no.

- 6, pp. 479–498, 2011.
- [109] L. Ferry, R. Sonnier, J. M. Lopez-Cuesta, S. Petigny, and C. Bert, “Thermal degradation and flammability of polyamide 11 filled with nano Boehmite,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 129, no. 2, pp. 1029–1037, 2017.
- [110] K. S. Anderson and M. A. Hillmyer, “The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 26, pp. 8809–8823, 2004.
- [111] Y. F. Kim, C. N. Choi, Y. D. Kim, K. Y. Lee, and M. S. Lee, “Compatibilization of immiscible poly(l-lactide) and low density polyethylene blends,” *Fibers Polym.*, vol. 5, no. 4, pp. 270–274, 2004.
- [112] P. Choudhary, S. Mohanty, S. K. Kayak, and L. Unnikrishnan, “Poly(L-lactide)/Polypropylene Blends: Evaluation of Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 121, no. 6, pp. 3223–3237, 2011.
- [113] J.-J. Han and H.-X. Huang, “Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, no. 6, pp. 3217–3223, 2011.
- [114] F. Feng and L. Ye, “Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no. 5, pp. 2778–2783, Mar. 2011.
- [115] M. E. Broz, D. L. VanderHart, and N. R. Washburn, “Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 23, pp. 4181–4190, 2003.
- [116] N. López-Rodríguez, A. López-Arraiza, E. Meaurio, and J. R. Sarasua, “Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 1299–1308, Sep. 2006.
- [117] T. Semba, K. Kitagawa, U. S. Ishiaku, M. Kotaki, and H. Hamada, “Effect of compounding procedure on mechanical properties and dispersed phase morphology of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends containing peroxide,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 2, pp. 1066–1074, Jan. 2007.
- [118] C. L. Simões, J. C. Viana, and A. M. Cunha, “Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 1, pp. 345–352, Apr. 2009.
- [119] G. X. Chen, H. S. Kim, E. S. Kim, and J. S. Yoon, “Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(l-lactide)/poly(butylene succinate) blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 25, pp. 11829–11836, 2005.
- [120] A. Bhatia, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, and H. J. Choi, “Compatibility of biodegradable poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene succinate) (PBS) blends for packaging application,” *Korea Aust. Rheol. J.*, vol. 19, no. 3, pp. 125–131, 2007.
- [121] Y. Deng and N. L. Thomas, “Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects,” *Eur. Polym. J.*, vol. 71, pp. 534–546, Oct. 2015.
- [122] L. Jiang, M. P. Wolcott, and J. Zhang, “Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends,” *Biomacromolecules*, vol. 7, p. 199, 2006.
- [123] S. Y. Gu, K. Zhang, J. Ren, and H. Zhan, “Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 1, pp. 79–85, 2008.
- [124] F. Signori, M.-B. Coltelli, and S. Bronco, “Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 1, pp. 74–82, 2009.
- [125] J.-T. Yeh, C.-H. Tsou, C.-Y. Huang, K.-N. Chen, C.-S. Wu, and W.-L. Chai, “Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 2, p. n/a-n/a, Apr. 2009.
- [126] F. Feng and L. Ye, “Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 49, no. 6, pp. 1117–1127, 2010.
- [127] M. Y. Meshchankina, Y. A. Kuznetsova, M. A. Shcherbina, and S. N. Chvalun, “Biodegradable blends obtained via reactive blending of polylactide and polyamide-6,” *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 58, no. 2, pp. 214–225, 2016.
- [128] V. Sedlarik, O. Otgonzul, T. Kitano, A. Gregorova, M. Hrabalova, I. Junkar, U. Cvelbar, M. Mozetic, and P. Saha, “Effect of Phase Arrangement on Solid State Mechanical and Thermal Properties of

- Polyamide 6/Poly lactide Based Co-polyester Blends," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 51, no. 5, pp. 982–1001, 2012.
- [129] P. Kucharczyk, O. Otgonzu, T. Kitano, A. Gregorova, D. Kreuh, U. Cvelbar, V. Sedlarik, and P. Saha, "Correlation of Morphology and Viscoelastic Properties of Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Polyamide 6 and Poly lactide Copolyester," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 51, no. 14, pp. 1432–1442, Oct. 2012.
- [130] Y.-L. Wang, X. Hu, H. Li, X. Ji, and Z.-M. Li, "Polyamide-6/Poly(lactic acid) Blends Compatibilized by the Maleic Anhydride Grafted Polyethylene-Octene Elastomer," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 12, pp. 1241–1246, 2010.
- [131] P. Kucharczyk, V. Sedlarik, N. Miskolczi, H. Szakacs, and T. Kitano, "Properties enhancement of partially biodegradable polyamide/poly lactide blends through compatibilization with novel polyalkenyl-poly-maleic-anhydride-amide/imide-based additives," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 31, no. 3, pp. 189–202, Feb. 2012.
- [132] F. C. Pai, S. M. Lai, and H. H. Chu, "Characterization and properties of reactive poly(lactic acid)/polyamide 610 biomass blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 4, pp. 2563–2571, 2013.
- [133] T. Moriyama, N. Sumiya, and T. Saito, "Impact strength improvement of polyamide 11 without flexural modulus reduction by dispersing poly(butylene succinate) particles," *Polym. J.*, vol. 48, no. 2, pp. 221–224, Feb. 2016.
- [134] G. C. Gemeinhardt, A. A. Moore, and R. B. Moore, "Influence of ionomeric compatibilizers on the morphology and properties of amorphous polyester/polyamide blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 9, pp. 1721–1731, 2004.
- [135] J. Kawada, M. Kitou, M. Mouri, T. Mitsuoka, T. Araki, C. H. Lee, T. Ario, O. Kitou, and A. Usuki, "Morphology Controlled PA11 Bio-Alloys with Excellent Impact Strength," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 2158–2164, 2016.
- [136] V. A. Deimede, K. V. Fragou, E. G. Koulouri, J. K. Kallitsis, and G. A. Voyiatzis, "Miscibility behavior of polyamide 11/sulfonated polysulfone blends using thermal and spectroscopic techniques," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 26, pp. 9095–9101, 2000.
- [137] M. R. Kamal, M. A. Sahto, and L. A. Utracki, "Some solid-state properties of blends of polyethylene terephthalate and polyamide-6,6," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 17, pp. 1127–1137, Dec. 1982.
- [138] K. Watanabe, M. Kita, A. Izuka, and K. Sumita, "New Developments in Thermoplastic Alloys," in *Compalloy '90*, 1990, pp. 269–75.
- [139] N. Wakita, "Melt elasticity of incompatible blends of poly(butylene terephthalate)(PBT) and polyamide 6 (PA6)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 33, no. 13, pp. 781–788, Jul. 1993.
- [140] L. A. Utracki, A. M. Catani, G. L. Bata, M. R. Kamal, and V. Tan, "Melt rheology of blends of semicrystalline polymers. I. Degradation and viscosity of poly(ethylene terephthalate)–polyamide-6,6 mixtures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1913–1931, Jun. 1982.
- [141] G. L. Utracki, L. A.; Bata, "No Title," in *Polymer Alloys*, E. Klemper, D.; Frisch, K. C., Ed. Plenum Press: New York, 1982.
- [142] G. L. Utracki, L. A.; Bata, "No Title," in *Spe Antec, Technical Papers*, 1982, p. 84.
- [143] A. Retolaza, J. I. Eguiazabal, and J. Nazabal, "Structure and mechanical properties of polyamide-6,6/poly(ethylene terephthalate) blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 8, pp. 1405–1413, Aug. 2004.
- [144] M. Evstatiev, J. M. Schultz, S. Petrovich, G. Georgiev, S. Fakirov, and K. Friedrich, "In Situ Polymer / Polymer Composites from Poly (ethylene terephthalate), Polyamide-6 , and Polyamide-66 Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, pp. 723–737, 1998.
- [145] K. C. Chiou and F. C. Chang, "Reactive compatibilization of polyamide-6 (PA 6)/polybutylene terephthalate (PBT) blends by a multifunctional epoxy resin," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 1, pp. 23–33, 2000.
- [146] J. U. N. An, J. Ce, and Y. Liu, "Special Effect of Epoxy Resin E-44 on Compatibility and Mechanical Properties of Poly (butylene terephthalate)/ Polyamide-6 Blends," vol. 60, pp. 1803–1810, 1996.
- [147] R. Jeziórska, "Studies on reactive compatibilisation of polyamide 6/poly(butylene terephthalate) blends by low molecular weight bis-oxazoline," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 2 SPEC. ISS., pp. 224–233, 2005.

- [148] R. Scaffaro, L. Botta, F. P. La Mantia, P. Magagnini, D. Acierno, M. Gleria, and R. Bertani, "Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 2, pp. 234–243, 2005.
- [149] R. Scaffaro, L. Botta, F. P. La Mantia, M. Gleria, R. Bertani, F. Samperi, and G. Scaltro, "Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. II: Effect of different polyamides on the properties of extruded samples," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 10, pp. 2265–2274, 2006.
- [150] J. John and M. Bhattacharya, "Synthesis and properties of reactively compatibilized polyester and polyamide blends," *Polym. Int.*, vol. 49, no. January, pp. 860–866, 2000.
- [151] G. Stoclet, R. Seguela, and J.-M. Lefebvre, "Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 6, pp. 1417–1425, Mar. 2011.
- [152] V. Heshmati, A. M. Zolali, and B. D. Favis, "Morphology development in poly (lactic acid)/polyamide11 biobased blends: Chain mobility and interfacial interactions," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 120, pp. 197–208, 2017.
- [153] R. Patel, D. A. Ruehle, J. R. Dorgan, P. Halley, and D. Martin, "Biorenewable blends of polyamide-11 and polylactide," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 1523–1532, 2014.
- [154] L. Pillon and L. A. Utracki, "Spectroscopic Study of Poly(Ethylene Terephthalate)/ Poly(Amide-6,6) Blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 8, pp. 562–567, 1987.
- [155] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, and G. Montando, "Essential Role of Chain Ends in the Nylon-6/Poly(ethylene terephthalate) Exchange," *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, vol. 41, p. 2778, 2003.
- [156] J. Gug and M. J. Sobkowicz, "Improvement of the mechanical behavior of bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends by reactive compatibilization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43350, p. n/a-n/a, Jan. 2016.
- [157] W. Dong, X. Cao, and Y. Li, "High-performance biosourced poly(lactic acid)/polyamide 11 blends with controlled salami structure," *Polym. Int.*, vol. 63, no. 16, pp. 1094–1100, 2013.
- [158] J. M. Younker, R. H. Poladi, H. V Bendler, and H. B. Sunkara, "Computational screening of renewably sourced polyalkylene glycol plasticizers for nylon polyamides," vol. 2015, no. August 2015, 2016.
- [159] F. Walha, K. Lamnawar, A. Maazouz, and M. Jaziri, "Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11," *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 3, pp. 61–83, Feb. 2016.
- [160] A. M. Zolali and B. D. Favis, "Compatibilization and Toughening of Cocontinuous PLA/PA11 Blend via Controlled Localization of Partially Wet Droplets at the Interface," *Polymer (Guildf.)*, vol. 114, pp. 277–288, 2017.
- [161] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [162] A. M. Zolali, V. Heshmati, and B. D. Favis, "Ultratough Co-Continuous PLA/PA11 by Interfacially Percolated Polyether-b-amide," *Macromolecules*, vol. 50, pp. 264–274, 2017.
- [163] A. Nuzzo, S. Coiai, S. C. Carroccio, N. T. Dintcheva, C. Gambarotti, and G. Filippone, "Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly(lactic acid) (Supporting Info)," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, no. 1, pp. 31–40, 2014.
- [164] A. Nuzzo, E. Bilotti, T. Peijs, D. Acierno, and G. Filippone, "Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends – A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 19, pp. 4908–4919, Sep. 2014.
- [165] B. J. Rashmi, K. Prashantha, M. Lacrampe, and P. Krawczak, "Toughening of poly(lactic acid) without sacrificing stiffness and strength by melt-blending with polyamide 11 and selective localization of halloysite nanotubes," *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 721–735, 2015.
- [166] J.-I. Gug, B. Tan, J. Soule, M. Downie, J. Barrington, and M. J. Sobkowicz, "Analysis of Models Predicting Morphology Transitions in Reactive Twin-Screw Extrusion of Bio-Based Polyester/Polyamide Blends," *Int. Polym. Process.*, vol. 32, no. 3, pp. 363–377, Jun. 2017.

- [167] B. N. Imamura, H. Sakamoto, Y. Higuchi, S. Kawasaki, M. Okoshi, H. Yamamoto, H. Nishimura, and T. Nishino, "Evaluation of Mechanical Properties and Flame Resistance of Biobased Polymer Compounds," *Plastics Engineering*, vol. 69, no. 07, pp. 58–63, 2013.
- [168] V. Heshmati, M. R. Kamal, and B. D. Favis, "Tuning the localization of finely dispersed cellulose nanocrystal in poly (lactic acid)/bio-polyamide11 blends," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 2, no. 5, pp. 1886–1895, Dec. 2017.
- [169] V. Heshmati, M. R. Kamal, and B. D. Favis, "Cellulose nanocrystal in poly(lactic acid)/polyamide11 blends: Preparation, morphology and co-continuity," *Eur. Polym. J.*, vol. 98, pp. 11–20, Jan. 2018.
- [170] J. H. Wu, C. W. Chen, M. C. Kuo, M. S. Yen, and K. Y. Lee, "High Toughness and Fast Crystallization Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11/SiO₂Composites," *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 2, pp. 626–635, 2018.
- [171] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of clay science. Developments of clay science*. Elsevier, 2006.
- [172] A. Loiseau, "Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène.," Université du Maine, 2006.
- [173] S. B. Hendricks, "Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays," *J. Geol.*, vol. 50, no. 3, pp. 276–290, Apr. 1942.
- [174] J. Sivathasan, *Preparation of Clay-dye pigment and its dispersion in polymers*. 2007.
- [175] M. Zanetti, S. Lomakin, and G. Camino, "Polymer layered silicate nanocomposites," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 279, no. 1, pp. 1–9, Jun. 2000.
- [176] Q. T. Nguyen and D. G. Baird, "Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 270–285, 2006.
- [177] K. Fukushima, A. Fina, F. Geobaldo, A. Venturello, and G. Camino, "Properties of poly(lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphonate," *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. 914–926, 2012.
- [178] M. Günther and F. Horst, "Principes fondamentaux de l'Aerosil," Frankfurt, 1992.
- [179] A. M. Torró-Palau, J. C. Fernández-García, A. César Orgilés-Barceló, and J. M. Martín-Martínez, "Characterization of polyurethanes containing different silicas," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2001.
- [180] S. U. Pickering, "CXCVI.-Emulsions," *J. Chem. Soc. { } Trans.*, vol. 91, no. 0, pp. 2001–2021, 1907.
- [181] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, and F. Leal-Calderon, "Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions," *Eur. Phys. J. E*, vol. 11, no. 3, pp. 273–281, 2003.
- [182] O. T. Gritsenko and A. E. Nesterov, "Segmental adsorption energy and phase behaviour of filled polymer blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 27, no. 4–5, pp. 455–459, Jan. 1991.
- [183] Y. S. Lipatov and A. E. Nesterov, "Effect of filler concentration on the phase separation in poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate) mixtures," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 17, pp. 1261–1263, Sep. 1992.
- [184] A. E. Nesterov and Y. S. Lipatov, "Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures," *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 5, pp. 1347–1349, Mar. 1999.
- [185] A. E. Nesterov, Y. S. Lipatov, and T. D. Ignatova, "Effect of an interface with solid on the component distribution in separated phases of binary polymer mixtures," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 2, pp. 281–285, Feb. 2001.
- [186] Y. S. Lipatov, A. E. Nesterov, T. D. Ignatova, and D. A. Nesterov, "Effect of polymer–filler surface interactions on the phase separation in polymer blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 3, pp. 875–880, Feb. 2002.
- [187] Y. S. Lipatov, "Phase Separation in Filled Polymer Blends," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 45, no. 5, pp. 871–888, Oct. 2006.
- [188] V. V. Ginzburg, "Influence of Nanoparticles on Miscibility of Polymer Blends. A Simple Theory," *Macromolecules*, vol. 38, no. 6, pp. 2362–2367, Mar. 2005.
- [189] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102, pp. 503–546, Feb. 2003.
- [190] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 21–41, Mar. 2002.

- [191] B. P. Binks and J. H. Clint, "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions," *Langmuir*, vol. 18, no. 4, pp. 1270–1273, 2002.
- [192] A.-C. Baudouin and C. Bailly, "Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 3, pp. 389–398, Mar. 2010.
- [193] A.-C. Baudouin, J. Devaux, and C. Bailly, "Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene–acrylate copolymer," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 6, pp. 1341–1354, Mar. 2010.
- [194] A.-C. Baudouin, D. Auhl, F. Tao, J. Devaux, and C. Bailly, "Polymer blend emulsion stabilization using carbon nanotubes interfacial confinement," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 1, pp. 149–156, Jan. 2011.
- [195] Y. Yoo, C. Park, S.-G. Lee, K.-Y. Choi, D. S. Kim, and J. H. Lee, "Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 8, pp. 878–884, Apr. 2005.
- [196] O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Narkis, and A. Siegmann, "Segregated structures in carbon black-containing immiscible polymer blends: HIPS/LLDPE systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 1097–1106, May 1997.
- [197] M. Kong, Y. Huang, Y. Lv, S. Wang, Q. Yang, and G. Li, "Flow-induced morphological instability in nanosilica-filled polyamide 6/polystyrene blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 16, pp. 4348–4357, Aug. 2014.
- [198] M. Kong, Y. Huang, Y. Lv, Q. Yang, and G. Li, "Formation and stability of string phase in polyamide 6/polystyrene blends in confined flow: Effects of nanoparticles and blend ratio," *AIChE J.*, p. n/a-n/a, Sep. 2015.
- [199] X. Hao, J. Kaschta, and D. W. Schubert, "Viscous and elastic properties of polylactide melts filled with silica particles: Effect of particle size and concentration," *Compos. Part B Eng.*, vol. 89, pp. 44–53, Mar. 2016.
- [200] P. Cassagnau, "Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 8, pp. 2455–2462, Apr. 2003.
- [201] J.-N. Paquien, J. Galy, J.-F. Gérard, and A. Pouchelon, "Rheological studies of fumed silica–polydimethylsiloxane suspensions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 260, no. 1–3, pp. 165–172, Jun. 2005.
- [202] R. Inoubli, S. Dagréou, A. Lapp, L. Billon, and J. Peyrelasse, "Nanostructure and Mechanical Properties of Polybutylacrylate Filled with Grafted Silica Particles," *Langmuir*, vol. 22, no. 15, pp. 6683–6689, Jul. 2006.
- [203] H. A. Barnes, *A HANDBOOK OF ELEMENTARY RHEOLOGY*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [204] L. Basilissi, G. Di Silvestro, H. Farina, and M. A. Ortenzi, "Synthesis and Characterization of PLA Nanocomposites Containing Nanosilica Modified with Different Organosilanes I. Effect of the Organosilanes on the Properties of Nanocomposites: Macromolecular, Morphological, and Rheologic Characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, no. 128, pp. 1575–1582, 2012.
- [205] E. Acik, N. Orbey, and U. Yilmazer, "Rheological properties of poly(lactic acid) based nanocomposites: Effects of different organoclay modifiers and compatibilizers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 4, p. n/a-n/a, 2016.
- [206] X. Hao, J. Kaschta, Y. Pan, X. Liu, and D. W. Schubert, "Intermolecular cooperativity and entanglement network in a miscible PLA/PMMA blend in the presence of nanosilica," *Polymer (Guildf.)*, vol. 82, pp. 57–65, Jan. 2016.
- [207] M. Zhang, Y. Huang, M. Kong, H. Zhu, G. Chen, and Q. Yang, "Morphology and rheology of poly(l-lactide)/polystyrene blends filled with silica nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 1339–1347, 2012.
- [208] I. S. Polios, M. Soliman, C. Lee, S. P. Gido, K. Schmidt-Rohr, and H. H. Winter, "Late Stages of Phase Separation in a Binary Polymer Blend Studied by Rheology, Optical and Electron Microscopy, and Solid State NMR," *Macromolecules*, vol. 30, no. 15, pp. 4470–4480, Jul. 1997.
- [209] C. Weis, J. Leukel, K. Borkenstein, D. Maier, and W. Gronski, "Morphological and rheological detection of the phase inversion of PMMA / PS polymer blends," vol. 241, pp. 235–241, 1998.

- [210] I. Vinckier and H. M. Laun, "Manifestation of phase separation processes in oscillatory shear: Droplet-matrix systems versus co-continuous morphologies," *Rheol. Acta*, vol. 38, no. 4, pp. 274–286, 1999.
- [211] I. Vinckier and H. M. Laun, "Manifestation of spinodal decomposition in oscillatory measurements," *Macromol. Symp.*, vol. 149, pp. 151–156, 2000.
- [212] J. Huitric, J. Ville, P. Médéric, M. Moan, and T. Aubry, "Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 53, no. 5, pp. 1101–1119, 2009.
- [213] J. Ville, P. Médéric, J. Huitric, and T. Aubry, "Structural and rheological investigation of interphase in polyethylene/polyamide/nanoclay ternary blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 8, pp. 1733–1740, Apr. 2012.
- [214] J.-H. Chang, Y. U. An, and G. S. Sur, "Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 1, pp. 94–103, Jan. 2003.
- [215] L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems," *J. Compos. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 100–119, Jan. 1967.
- [216] S. Sahu and L. J. Broutman, "Mechanical properties of particulate composites," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 91–100, Mar. 1972.
- [217] M. E. J. Dekkers and D. Heikens, "The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene–glass-bead composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 12, pp. 3809–3815, Dec. 1983.
- [218] G. Levita, A. Marchetti, and A. Lazzeri, "Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites," *Polym. Compos.*, vol. 10, no. 1, pp. 39–43, Feb. 1989.
- [219] G. Filippone, N. T. Dintcheva, F. P. La Mantia, and D. Acierno, "Selective localization of organoclay and effects on the morphology and mechanical properties of LDPE/PA11 blends with distributed and co-continuous morphology," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 48, no. 5, pp. 600–609, 2010.
- [220] H. Ebadi-Dehaghani, H. A. Khonakdar, M. Barikani, S. H. Jafari, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "On Localization of Clay Nanoparticles in Polypropylene/poly(Lactic Acid) Blend Nanocomposites: Correlation with Mechanical Properties," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 344–360, 2016.
- [221] K. Nuñez, C. Rosales, R. Perera, N. Villarreal, and J. M. Pastor, "Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite," *Polym. Bull.*, vol. 67, no. 9, pp. 1991–2016, 2011.
- [222] E. Reynaud, "Etude des relations Structure – Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques," 2000.
- [223] Y.-L. Shen, M. Finot, A. Needleman, and S. Suresh, "Effective elastic response of two-phase composites," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 1, pp. 77–97, Jan. 1994.
- [224] H. Alter, "Filler particle size and mechanical properties of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1525–1531, Apr. 1965.
- [225] K. Okuno and R. T. Woodhams, "Mechanical Properties of Phenolic Resin Diafoams : Kenji Okuno Mater Res Cent," *J. Cell. Plast.*, vol. 10, no. 6, pp. 295–300, 1974.
- [226] B. Turcsányi, B. Pukánszky, and F. Tüdős, "Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 160–162, 1988.
- [227] F. Yu and H.-X. Huang, "Simultaneously toughening and reinforcing poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blend via enhancing interfacial adhesion by hydrophobic silica nanoparticles," *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 107–113, Aug. 2015.
- [228] V. Dias and J. Vandooren, "Chimie de la combustion Flammes à base d'hydrocarbures," *Techniques de l'Ingénieur*, p. AF6210, 2004.
- [229] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, and P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 63, no. 3, pp. 100–125, Jan. 2009.
- [230] J.-M. Lopez-Cuesta and L. Ferry, "Réaction au feu des nanocomposites," *Techniques de l'Ingénieur*, p. NM3060, 2013.

- [231] D. Dupuis, O. Mathieu, S. Boucard, S. Jeol, and J. Duchet-Rumeau, "Nanocomposites à nanocharges lamellaires," *Techniques de l'Ingénieur*, p. am3223, 2007.
- [232] M. Batistella, A. S. Caro-Bretelle, B. Otazaghine, P. Ienny, R. Sonnier, C. Petter, and J.-M. Lopez-Cuesta, "The influence of dispersion and distribution of ultrafine kaolinite in polyamide-6 on the mechanical properties and fire retardancy," *Appl. Clay Sci.*, vol. 116–117, pp. 8–15, 2015.
- [233] J. Zhang and C. A. Wilkie, "Fire retardancy of polyethylene-alumina trihydrate containing clay as a synergist," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 16, no. 7, pp. 549–553, Jul. 2005.
- [234] Y. Tang, Y. Hu, J. Xiao, J. Wang, L. Song, and W. Fan, "PA-6 and EVA alloy/clay nanocomposites as char forming agents in poly(propylene) intumescent formulations," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 16, no. 4, pp. 338–343, 2005.
- [235] H. Vahabi, R. Sonnier, B. Otazaghine, G. Le Saout, and J. M. Lopez-Cuesta, "Nanocomposites of polypropylene/polyamide 6 blends based on three different nanoclays: Thermal stability and flame retardancy," *Polimery/Polymers*, vol. 58, no. 5, pp. 350–360, 2013.
- [236] G. Tang, D. Deng, J. Chen, K. Zhou, H. Zhang, X. Huang, and Z. Zhou, "The influence of organo-modified sepiolite on the flame-retardant and thermal properties of intumescent flame-retardant polylactide composites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, no. 2, pp. 763–772, Nov. 2017.
- [237] Peixiang Xing, M. Bousmina, D. Rodrigue, and M. R. Kamal, "Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6," *Macromolecules*, vol. 33, no. 21, pp. 8020–8034, 2000.
- [238] S. Wu, "Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems," *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, vol. 34, p. 19, 1971.
- [239] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, p. 1741, 1969.
- [240] F. Fenouillot, P. Cassagnau, and J. C. Majesté, "Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 6, pp. 1333–1350, 2009.
- [241] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, and P. Cassagnau, "Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 20, pp. 6029–6040, Sep. 2007.
- [242] E. A. Guggenheim, "The Principle of Corresponding States," *J. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 253–261, Jul. 1945.
- [243] J. Feng, C. Chan, and J. Li, "A method to control the dispersion of carbon black in an immiscible polymer blend," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 5, pp. 1058–1063, May 2003.
- [244] P. Zhou, W. Yu, C. Zhou, F. Liu, L. Hou, and J. Wang, "Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 1, pp. 487–492, Jan. 2007.
- [245] I. Labaume, J. Huitric, P. Médéric, and T. Aubry, "Structural and rheological properties of different polyamide/polyethylene blends filled with clay nanoparticles: A comparative study," *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 14, pp. 3671–3679, Jun. 2013.
- [246] M. Nofar, M.-C. Heuzey, P. J. Carreau, and M. R. Kamal, "Effects of nanoclay and its localization on the morphology stabilization of PLA/PBAT blends under shear flow," *Polymer (Guildf.)*, vol. 98, pp. 353–364, Aug. 2016.
- [247] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen, and R. S. Krishnan, "General Strategies for Nanoparticle Dispersion," *Science (80-.)*, vol. 311, no. 5768, p. 1740 LP-1743, Mar. 2006.
- [248] T. Kwon, T. Kim, F. binti Ali, D. J. Kang, M. Yoo, J. Bang, W. Lee, and B. J. Kim, "Size-Controlled Polymer-Coated Nanoparticles as Efficient Compatibilizers for Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 44, no. 24, pp. 9852–9862, Dec. 2011.
- [249] A. Göldel, G. Kasaliwal, and P. Pötschke, "Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(styrene-acrylonitrile)," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 30, no. 6, pp. 423–429, Mar. 2009.
- [250] A. Göldel, A. Marmur, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, and G. Heinrich, "Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing,"

- Macromolecules*, vol. 44, no. 15, pp. 6094–6102, Aug. 2011.
- [251] A. Gödel, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, and G. Heinrich, “The kinetics of CNT transfer between immiscible blend phases during melt mixing,” *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 2, pp. 411–421, Jan. 2012.
- [252] Z. Fang, C. Harrats, N. Moussaif, and G. Groeninckx, “Location of a nanoclay at the interface in an immiscible poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) blend and its effect on the compatibility of the components,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 5, pp. 3125–3135, Dec. 2007.
- [253] W. Zhang, M. Lin, A. Winesett, O. Dhez, A. L. Kilcoyne, H. Ade, M. Rubinstein, K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, D. Gersappe, R. Tenne, M. Rafailovich, J. Sokolov, and H. L. Frisch, “The use of functionalized nanoparticles as non-specific compatibilizers for polymer blends,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 65–71, Jan. 2011.
- [254] ISO, “ISO_527-2_2012.pdf.”
- [255] ISO/ASTM, “‘NF EN ISO/ASTM 52900’ Fabrication additive — Principes généraux — Terminologie,” 2017.
- [256] C. W. Hull, “APPARATUS FOR PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL OBJECTS BY STEREO LITHOGRAPHY,” 1986.
- [257] C.-P. Astolfi, E. Constantin, and A. Moulet, *Fabrication additive Mobiliser les forces françaises*. 216AD.
- [258] B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, R. Feulner, G. Hülde, and E. Schmachtenberg, “Additive processing of polymers,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, no. 10, pp. 799–809, 2008.
- [259] R. Dermanaki Farahani and M. Dubé, “Printing Polymer Nanocomposites and Composites in Three Dimensions,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 1–9, 2018.
- [260] C. R. Rocha, A. R. Torrado Perez, D. A. Roberson, C. M. Shemelya, E. MacDonald, and R. B. Wicker, “Novel ABS-based binary and ternary polymer blends for material extrusion 3D printing,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 17, pp. 1859–1866, Sep. 2014.
- [261] D. Roberson, C. M. Shemelya, E. MacDonald, and R. Wicker, “Expanding the applicability of FDM-type technologies through materials development,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 21, no. 2, pp. 137–143, Mar. 2015.
- [262] C.-C. Kuo, L.-C. Liu, W.-F. Teng, H.-Y. Chang, F.-M. Chien, S.-J. Liao, W.-F. Kuo, and C.-M. Chen, “Preparation of starch/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS) biomass alloys and their feasible evaluation for 3D printing applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 86, pp. 36–39, Feb. 2016.
- [263] T. Patrício, M. Domingos, A. Gloria, U. D’Amora, J. F. Coelho, and P. J. Bártolo, “Fabrication and characterisation of PCL and PCL/PLA scaffolds for tissue engineering,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 20, no. 2, pp. 145–156, Mar. 2014.
- [264] T. Serra, M. Ortiz-Hernandez, E. Engel, J. A. Planell, and M. Navarro, “Relevance of PEG in PLA-based blends for tissue engineering 3D-printed scaffolds,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 38, pp. 55–62, May 2014.
- [265] Q. Chen, J. D. Mangadlao, J. Wallat, A. De Leon, J. K. Pokorski, and R. C. Advincula, “3D Printing Biocompatible Polyurethane/Poly(lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites: Anisotropic Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 4015–4023, Feb. 2017.
- [266] A. Findrik Balogová, R. Hudák, T. Tóth, M. Schnitzer, J. Feranc, D. Bakoš, and J. Živčák, “Determination of geometrical and viscoelastic properties of PLA/PHB samples made by additive manufacturing for urethral substitution,” *J. Biotechnol.*, vol. 284, pp. 123–130, Oct. 2018.
- [267] V. Garcia, J. Cailloux, O. Santana, M. Sanchez-Soto, F. Carrasco, and M. Maspoch, “Tailoring PLA/PA bioblends for 3D printing applications via the manufacturing of in situ microfibrillar composite filaments,” in *Reunión del Grupo Especializado de Polímeros*, 2018.
- [268] J. Gonzalez Ausejo, J. Rydz, M. Musioł, W. Sikorska, H. Janeczek, M. Sobota, J. Włodarczyk, U. Szeluga, A. Hercog, and M. Kowalczyk, “Three-dimensional printing of PLA and PLA/PHA dumbbell-shaped specimens of crisscross and transverse patterns as promising materials in emerging application areas: Prediction study,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 156, pp. 100–110, Oct. 2018.
- [269] G. Cicala, G. Ognibene, S. Portuesi, I. Blanco, M. Rapisarda, E. Pergolizzi, and G. Recca, “Comparison of Ultem 9085 used in fused deposition modelling (FDM) with polyetherimide blends,”

- Materials (Basel)*, vol. 11, no. 2, 2018.
- [270] “Simplify 3D.” [Online]. Available: <https://www.simplify3d.com/support/print-quality-troubleshooting/>.
- [271] S. Lyu, T. D. Jones, F. S. Bates, and C. W. Macosko, “Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 20, pp. 7845–7855, Sep. 2002.
- [272] J. Takahashi and H. Suito, “Evaluation of the Accuracy of the Three-Dimensional Size,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34, no. 1, pp. 171–181, 2003.
- [273] G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, “Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s,” *Polymer (Guildf)*, vol. 39, no. 2, pp. 267–273, 1998.
- [274] E. Meaurio, N. López-Rodríguez, and J. R. Sarasua, “Infrared spectrum of poly(L-lactide): application to crystallinity studies,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 26, pp. 9291–9301, 2006.
- [275] E. Domingos, T. M. C. Pereira, E. V. R. de Castro, W. Romão, G. L. de Sena, and R. C. L. Guimarães, “Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR),” *Polímeros*, vol. 23, pp. 37–41, 2013.
- [276] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wegner, “Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions,” *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.*, vol. 251, no. 11, pp. 980–990, 1973.
- [277] Z. Qingxin, M. Zhishen, L. Siyang, and H. Zhang, “Influence of Annealing on Structure of Nylon 11,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 16, pp. 5999–6005, 2000.
- [278] C. Hugget, “Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurement,” *Fire Mater.*, vol. 4, no. 2, p. 61, 1980.
- [279] D. Vrsaljko, D. Macut, and V. Kovačević, “Potential role of nanofillers as compatibilizers in immiscible PLA/LDPE Blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 6, p. n/a-n/a, Feb. 2015.
- [280] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, and B. Fayolle, “Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 50, pp. 109–116, 2014.
- [281] S. Yan, J. Yin, Y. Yang, Z. Dai, J. Ma, and X. Chen, “Surface-grafted silica linked with l-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(l-lactide),” *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 6, pp. 1688–1694, Mar. 2007.
- [282] L. Wu, D. Cao, Y. Huang, and B.-G. Li, “Poly(l-lactic acid)/SiO₂ nanocomposites via in situ melt polycondensation of l-lactic acid in the presence of acidic silica sol: Preparation and characterization,” *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 3, pp. 742–748, Feb. 2008.
- [283] E. Jalali Dil and B. D. Favis, “Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 76, pp. 295–306, Oct. 2015.
- [284] J. Plattier, L. Benyahia, M. Dorget, F. Niepceron, and J. F. Tassin, “Viscosity-induced filler localisation in immiscible polymer blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 59, pp. 260–269, 2015.
- [285] E. Jalali Dil, N. Virgilio, and B. D. Favis, “The effect of the interfacial assembly of nano-silica in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends on morphology, rheology and mechanical properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 635–646, Dec. 2016.
- [286] Z. M. Zou, Z. Y. Sun, and L. J. An, “Effect of fumed silica nanoparticles on the morphology and rheology of immiscible polymer blends,” *Rheol. Acta*, vol. 53, no. 1, pp. 43–53, 2014.
- [287] P. Thareja and S. Velankar, “Particle-induced bridging in immiscible polymer blends,” *Rheol. Acta*, vol. 46, no. 3, pp. 405–412, 2007.
- [288] P. Thareja and S. Velankar, “Rheology of immiscible blends with particle-induced drop clusters,” *Rheol. Acta*, vol. 47, no. 2, pp. 189–200, 2008.
- [289] S. P. Nagarkar and S. S. Velankar, “Morphology and rheology of ternary fluid-fluid-solid systems,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 32, pp. 8464–8477, 2012.
- [290] L. Bai, J. H. Fruehwirth, X. Cheng, and C. W. Macosko, “Dynamics and rheology of nonpolar bijels,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 26, pp. 5282–5293, 2015.
- [291] M. E. Cates and P. S. Clegg, “Bijels: a new class of soft materials,” *Soft Matter*, vol. 4, no. 11, pp. 2132–2138, 2008.

- [292] F. Laoutid, D. François, Y. Paint, L. Bonnaud, and P. Dubois, "Using Nanosilica to Fine-Tune Morphology and Properties of Polyamide 6/Poly(propylene) Blends," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 3, pp. 328–338, Mar. 2013.
- [293] P. Cassagnau and F. Mélis, "Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 21, pp. 6607–6615, 2003.
- [294] H. Münstedt, T. Köppl, and C. Triebel, "Viscous and elastic properties of poly(methyl methacrylate) melts filled with silica nanoparticles," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 1, pp. 185–191, 2010.
- [295] Y. Li, C. Han, J. Bian, L. Han, L. Dong, and G. Gao, "Rheology and biodegradation of polylactide/silica nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 33, no. 10, pp. 1719–1727, Oct. 2012.
- [296] T. Parpaite, "Synthèse de nanoparticules hybrides asymétriques et étude de leur effet compatibilisant dans des mélanges de polymères," Université de Montpellier 2, 2014.
- [297] R. De Bruijn, "Deformation and break-up of drops in simple shear flows," Technische University Eindhoven, 1991.
- [298] R. Al-Itry, K. Lamnawar, and A. Maazouz, "Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 10, pp. 1898–1914, 2012.
- [299] K. Lamnawar and A. Maazouz, "Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena," *Rheol. Acta*, vol. 47, no. 4, pp. 383–397, 2008.
- [300] F. Carrasco, J. Cailloux, P. E. Sánchez-Jiménez, and M. L. MasPOCH, "Improvement of the thermal stability of branched poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 104, no. 1, pp. 40–49, 2014.
- [301] J. Cailloux, R. N. Hakim, O. O. Santana, J. Bou, T. Abt, M. Sánchez-Soto, F. Carrasco, and M. L. MasPOCH, "Reactive extrusion: A useful process to manufacture structurally modified PLA/o-MMT composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 88, pp. 106–115, 2016.
- [302] V. Ojijo and S. S. Ray, "Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 80, pp. 1–17, 2015.
- [303] S. M. Aharoni, C. E. Forbes, W. B. Hammond, D. M. Hindenlang, F. Mares, K. O'Brien, and R. D. Sedgwick, "High-temperature reactions of hydroxyl and carboxyl PET chain end groups in the presence of aromatic phosphite," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 24, no. 6, pp. 1281–1296, 1986.
- [304] R. Al-Itry, "Mélanges de polymères à base de Poly (acide lactique): Relation Structure/rhéologie/procédés de mise en forme," Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2012.
- [305] Y. Wang, C. Fu, Y. Luo, C. Ruan, Y. Zhang, and Y. Fu, "Melt synthesis and characterization of poly(L-lactic acid) chain linked by multifunctional epoxy compound," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 25, no. 5, pp. 774–779, Oct. 2010.
- [306] D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, "Chain Extension of Polyesters PET and PBT with Two New Diimidodiepoxides. II," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 34, pp. 1337–1342, 1996.
- [307] N. Najafi, M. C. Heuzey, P. J. Carreau, and P. M. Wood-Adams, "Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 4, pp. 554–565, 2012.
- [308] N. Najafi, M. C. Heuzey, and P. J. Carreau, "Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1053–1064, May 2013.
- [309] A. Mirzadeh, H. Ghasemi, F. Mahrous, and M. R. Kamal, "Reactive extrusion effects on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/poly[(butylene succinate)-co-adipate]/epoxy chain extender blends and clay nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 48, pp. 42664–42674, Dec. 2015.
- [310] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. S. Bretas, and M. M. Ueki, "Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends," *Polym. Test.*, vol. 43, pp. 27–37, 2015.

- [311] Z. Cao, Y. Lu, C. Zhang, Q. Zhang, A. Zhou, Y. Hu, D. Wu, G. Tao, F. Gong, W. Ma, and C. Liu, "Effects of the chain-extender content on the structure and performance of poly(lactic acid)-poly(butylene succinate)-microcrystalline cellulose composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 22, Jun. 2017.
- [312] R. Khankruea, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, and S. Suttiruengwong, "Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 232–240, 2014.
- [313] A. S. M. Elhassan, H. A. M. Saeed, Y. A. Eltahir, Y. M. Xia, and Y. P. Wang, "Modification of PLA with Chain Extender," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 716–717, no. April 2017, pp. 44–47, 2014.
- [314] K. Lamnawar, A. Baudouin, and A. Maazouz, "Interdiffusion/reaction at the polymer/polymer interface in multilayer systems probed by linear viscoelasticity coupled to FTIR and NMR measurements," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 7, pp. 1604–1622, 2010.
- [315] "Micromeritics." [Online]. Available: <http://www.micromeritics.fr/Produits/Pycnomètre-AccuPyc-II-1340.aspx>.
- [316] B. Schartel and T. R. Hull, "Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data," *Fire Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 327–354, 2007.
- [317] L. Dumazert, D. Rasselet, B. Pang, B. Gallard, S. Kennouche, and J.-M. Lopez-Cuesta, "Thermal stability and fire reaction of poly(butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives," *Polym. Adv. Technol.*, 2017.
- [318] J. M. Lopez-Cuesta and F. Laoutid, "Multicomponent FR systems," in *Fire retardancy of polymeric materials*, 2nd ed., C. A. Wilkie and A. B. Morgan, Eds. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [319] Y. Tang, Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Gui, and W. Fan, "Preparation and combustion properties of flame retarded polypropylene-polyamide-6 alloys," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 2, pp. 234–241, 2006.
- [320] N. Cinausero, "Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS," Université de Montpellier 2, 2008.

Annexes

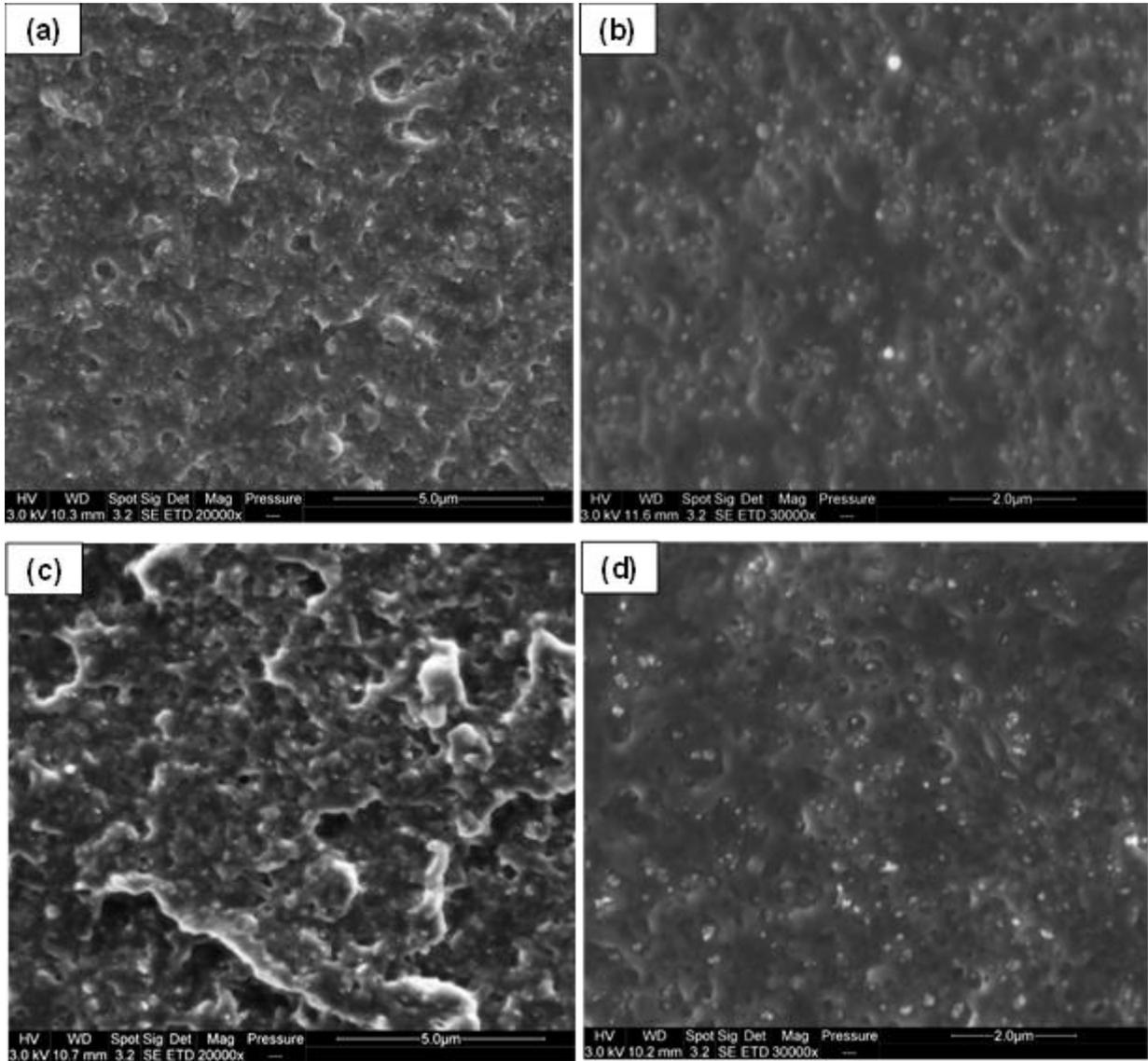
Annexe 1 : (a) Exemples de composants intervenant dans l'intumescence [229], (b) Modes d'action des nanoparticules sur le comportement au feu [320]	268
Annexe 2 : Observations MEB des nanocomposites polymère pur/silice préparés : (a) PLA-Si5, (b) PA11-Si5, (c) PLA-SiR5, (d) PA11-SiR5	269
Annexe 3 : Essais de vieillissement des polymères purs et des mélanges étudiés	270
Annexe 4 : Courbes PCFC obtenues pour les PLA-Jx (a), les PA11-Jx (b) et le Joncryl (c).....	271
Annexe 5 : Diamètre moyen des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80-Jx.....	272
Annexe 6 : Données caractéristiques des propriétés thermiques des PLA80-Jx-V2	273
Annexe 7 : Courbes des tests de linéarité (a) et de stabilité thermique (b) des PLA80-Jx-V2	274
Annexe 8 : Observations MEB en coupe transversale des éprouvettes haltères préparées par injection pour les mélanges PLA80-Jx-V2.....	275
Annexe 9 : Observations MEB en contraste de phase des nanocomposites ignifugés avec de la sépiolite.....	276
Annexe 10 : Observations MEB en contraste de phase des nanocomposites ignifugés avec de la cloisite 30B ou de la silice	277
Annexe 11 : Observations MEB en contraste de phase des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF.....	278

Annexe 1 : (a) Exemples de composants intervenant dans l'intumescence [229], (b) Modes d'action des nanoparticules sur le comportement au feu [320]

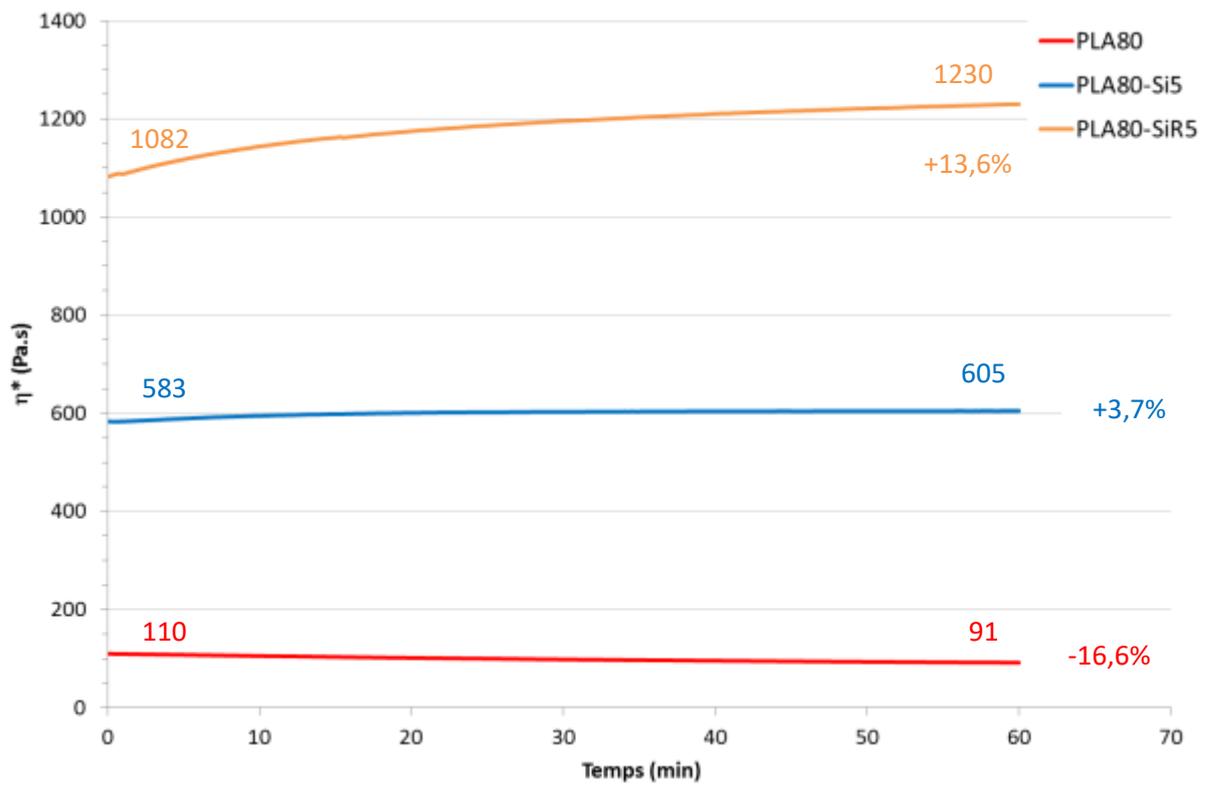
(a)	COMPOSANTS	EXEMPLES
SOURCES ACIDES		<i>Acide inorganique :</i> phosphorique, sulfurique, borique,...
		<i>Sels d'ammonium :</i> phosphates, polyphosphates, borates, polyborates, sulfates, halogénures
		<i>Phosphates d'amide ou d'amine :</i> mélamine phosphate
		<i>Composé organophosphoré :</i> triécresyl phosphates alkyl phosphates haloalkyl phosphate
AGENTS DE CHARBONNEMENT		amidon dextrine sorbitol, mannitol pentaerythritol, résine phenol-formaldéhyde methylol mélamine
AGENTS GONFLANTS		urée résine urée-formaldéhyde dicyandiamide mélamine

(b)	NANOCHARGE	CAUSES DE LA STABILISATION
		Effet barrière (disposition en labyrinthe des plaquettes) • Limitation de la diffusion de l'oxygène et des gaz combustibles (réaction secondaires)
	SILICATE LAMELLAIRE (1D) e=1nm L=50-500 nm Facteur de forme 50-500	• Limitation de la conduction de la chaleur • Limitation des mouvements thermiques des domaines polymériques, arrangement forcé des macromolécules Formation d'une couche carbonnée • Limitation transfert de chaleur et de matière • Effet catalytique de formation de charbonnement (interaction chimique entre la surface de l'argile et le polymère)
	HYDROXYDES LAMELLAIRES MIXTES (1D) e=0,5nm L=50-500 Facteur de forme 100 - 1000	Formation d'une couche carbonnée • Limitation transfert de chaleur et de matière • Résistance de la couche à haute température Décomposition endothermique • Libération d'eau et formation d'oxydes métalliques
	GRAPHITE (1D) e=0,66 nm L>500 nm aspect ratio > 750	Effet barrière (structure lamellaire) Interactions polymère / graphite Effet barrière Formation et renforcement du char
	NANOTUBES DE CARBONES (2D) D=1,2-1,4 nm (SWNT) D=1-100 nm (MWNT) L=10 nm - qq cm Facteur de forme 300-1000	Effet barrière des NTC dispersés et interconnectés • Obstruction du flux de produits de dégradation Adsorption physico-chimique polymère / surface des NTC • Piégeage des produits de dégradation • Ralentissement de la dégradation des domaines polymères proche des NTC • Adsorption chimique supplémentaire si modification de la surface des NTC ou du polymère Augmentation de la viscosité par le réseau de nanotubes
	SILICES ET OXYDES METALLIQUES (3D) D=10-150 nm Facteur de forme 1	Couche barrière Augmentation de la viscosité Restriction de la mobilité des fragments macromoléculaires Adsorption physico-chimique polymère / surface des oxydes

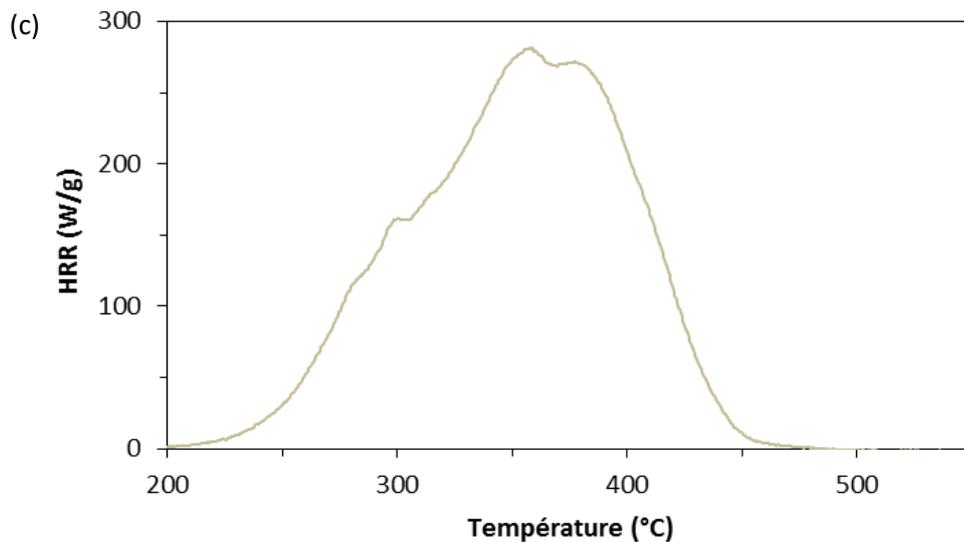
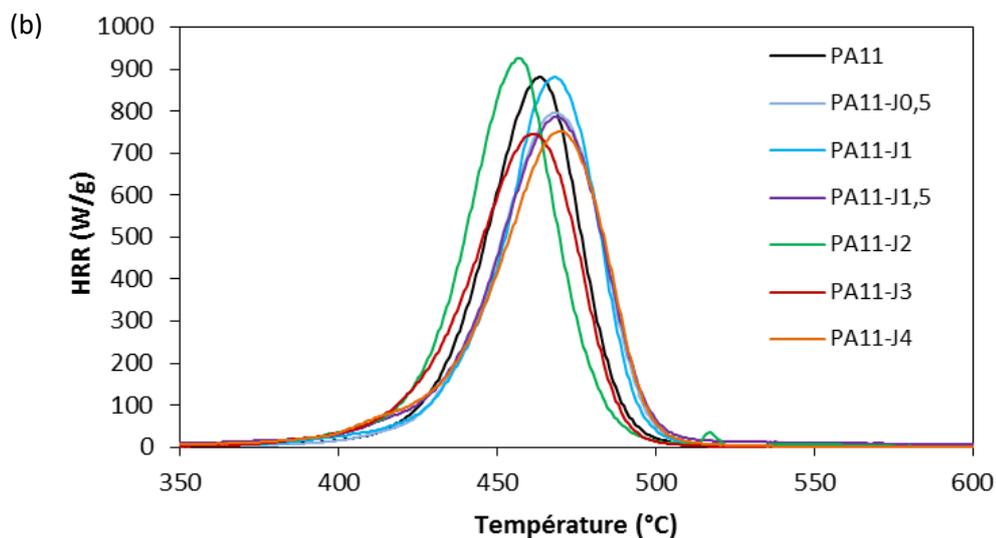
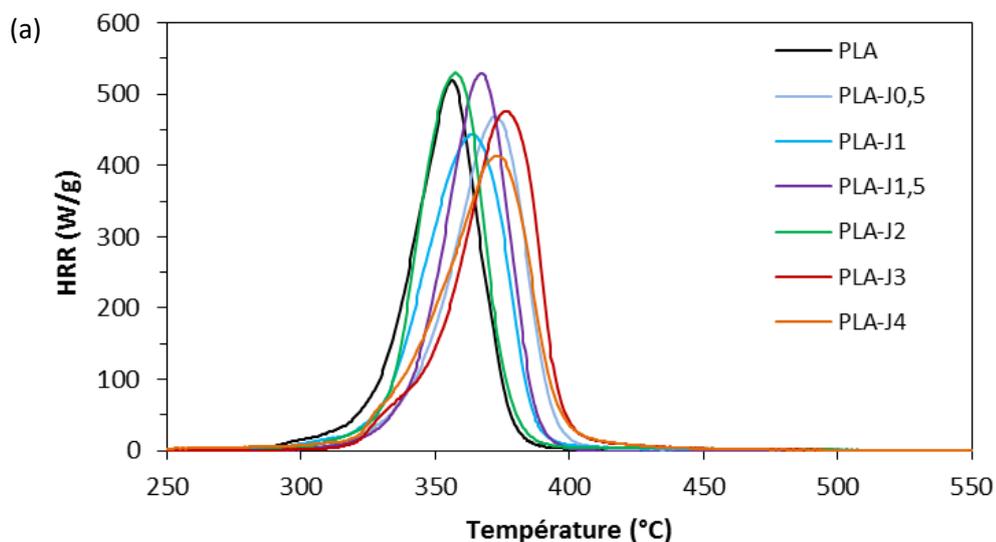
Annexe 2 : Observations MEB des nanocomposites polymère pur/silice préparés : (a) PLA-Si5, (b) PA11-Si5, (c) PLA-SiR5, (d) PA11-SiR5



Annexe 3 : Essais de vieillissement des polymères purs et des mélanges étudiés



Annexe 4 : Courbes PCFC obtenues pour les PLA-Jx (a), les PA11-Jx (b) et le Joncryl (c)



Annexe 5 : Diamètre moyen des nodules de PA11 extraits des mélanges PLA80-Jx

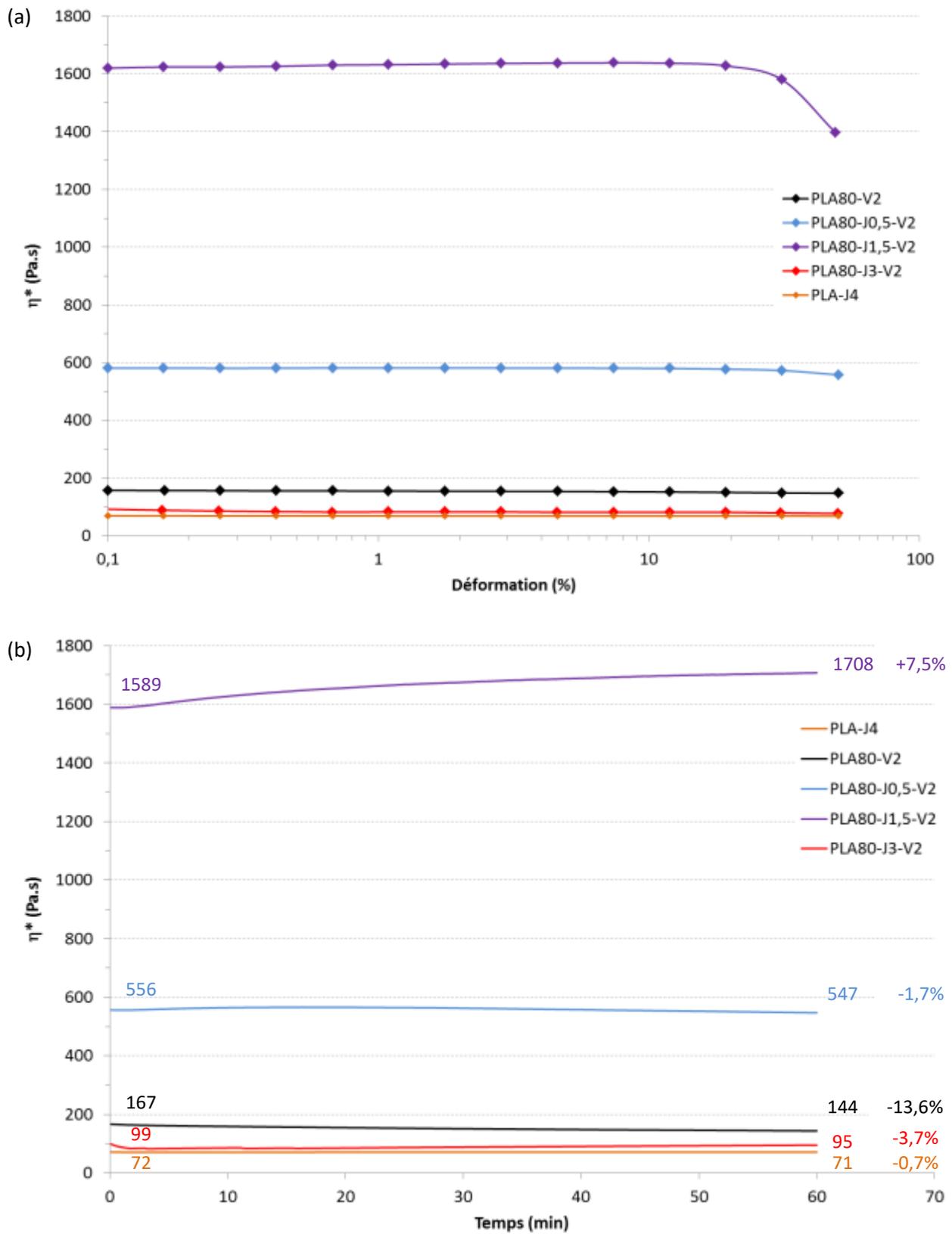
Mélange	Diamètre médian en volume d_m (μm)	Diamètre moyen en volume d_v (μm)	Diamètre moyen en nombre d_n^* (μm)
PLA80-V1	1,80	1,82	1,61
PLA80-J0,5-V1	1,52	1,75	0,97
PLA80-J1-V1	1,32	1,54	0,74
PLA80-J1,5-V1	1,36	2,50	0,71
PLA80-V2	1,86	2,37	1,18
PLA80-J0,5-V2	1,27	1,32	0,86
PLA80-J1-V2	1,05	1,08	0,77
PLA80-J1,5-V2	1,05	1,06	0,81
PLA80-J2-V2	0,96	0,98	0,73
PLA80-J3-V2	0,74	0,76	0,60

**Les diamètres moyens en nombre ont été obtenus via l'hypothèse de la sphère équivalente*

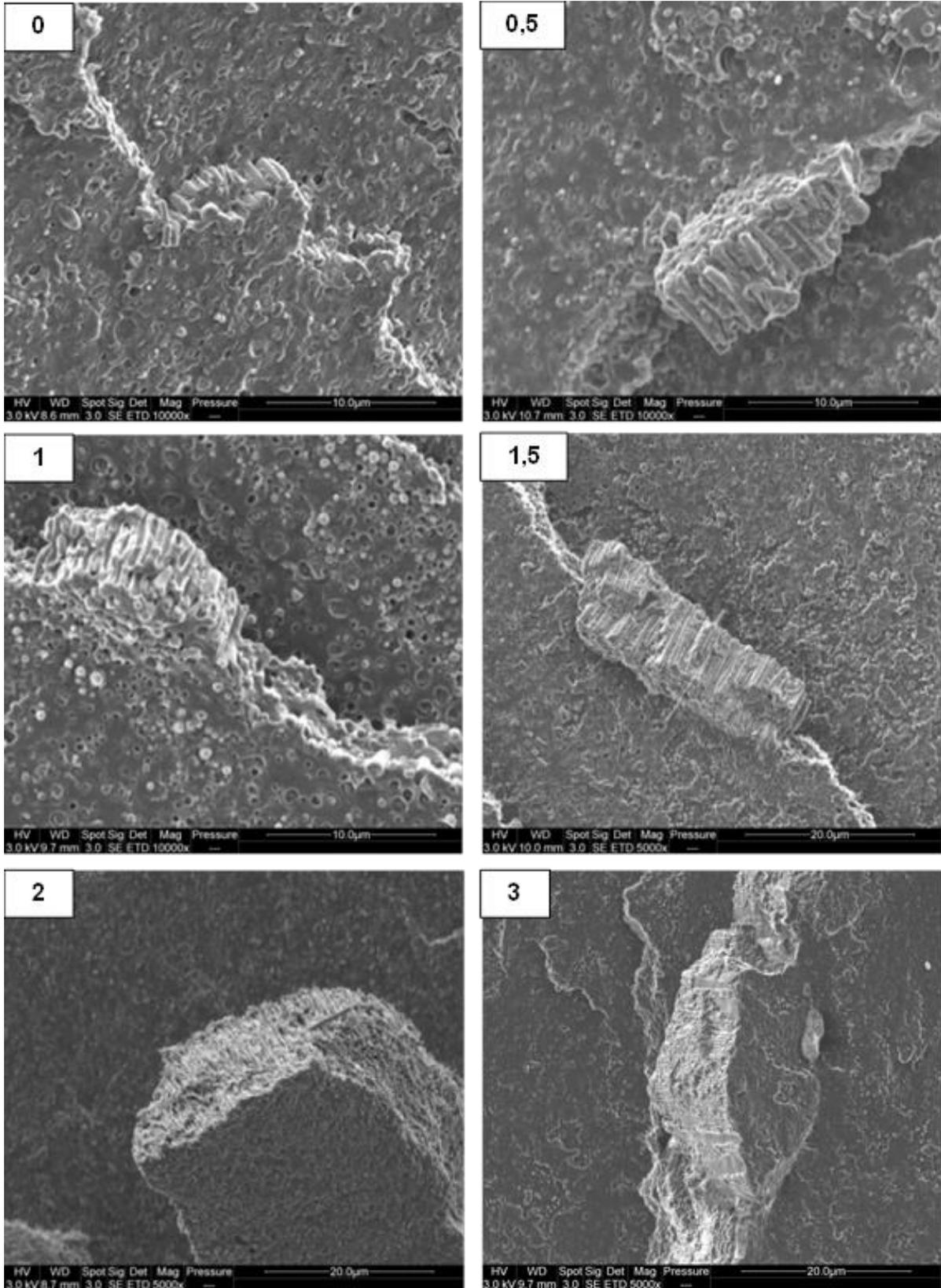
Annexe 6 : Données caractéristiques des propriétés thermiques des PLA80-Jx-V2

Technique employée	Données	PLA80-V2	PLA80-J0,5-V2	PLA80-J1-V2	PLA80-J1,5-V2	PLA80-J2-V2	PLA80-J3-V2
DSC	T _g (°C)	60	60	60	59	61	60
	T _{cf} (°C)	98	101	106	107	108	109
	ΔH _{cf} (J/g)	18	21,7	21,7	22,4	21,7	22,8
	T _{cf2} (°C)	155	155	-	-	-	-
	ΔH _{cf2} (J/g)	2,6	1,6	-	-	-	-
	T _f (°C)	170	169	168	167	168	168
	ΔH _f (J/g)	34,7	29,9	24,4	23,5	23,6	23,9
	X _c (%)	22,4	11,0	3,6	1,6	2,6	1,6
ATG	T DTG (°C)	395	400	403	401	399	398
	% Perte masse associée	34,0	34,3	34,8	35,0	34,9	34,3
	% Perte masse finale	99,0	99,0	98,8	98,8	98,8	98,4
	T _{95%} (°C)	368	375	378	377	373	371
PCFC	T (°C)	356	355	357	361	361	364
	Pic HRR (W/g)	385,6	372,8	386,4	391,7	381,9	351,7
	Total HRR (kJ/g)	18,5	17,4	17,8	20,7	21,3	19,5

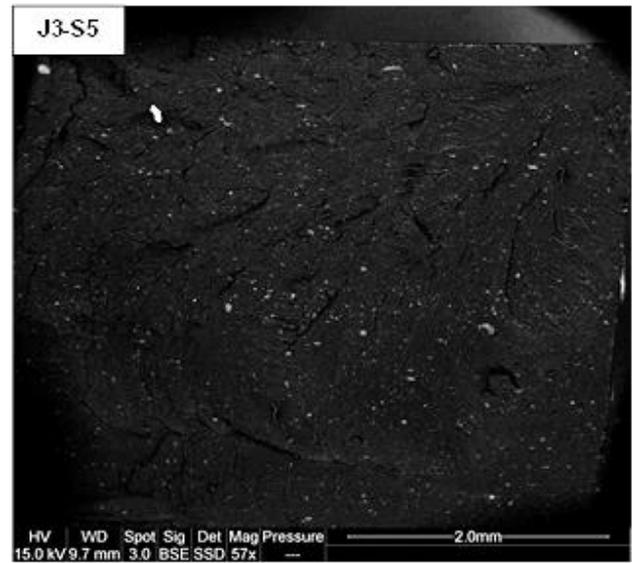
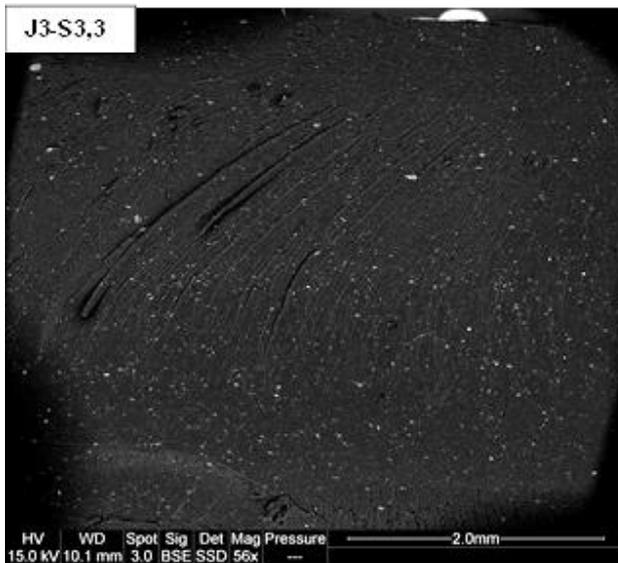
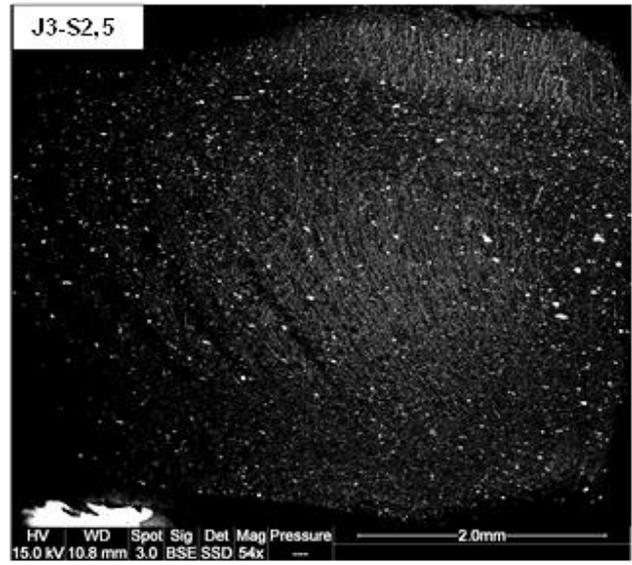
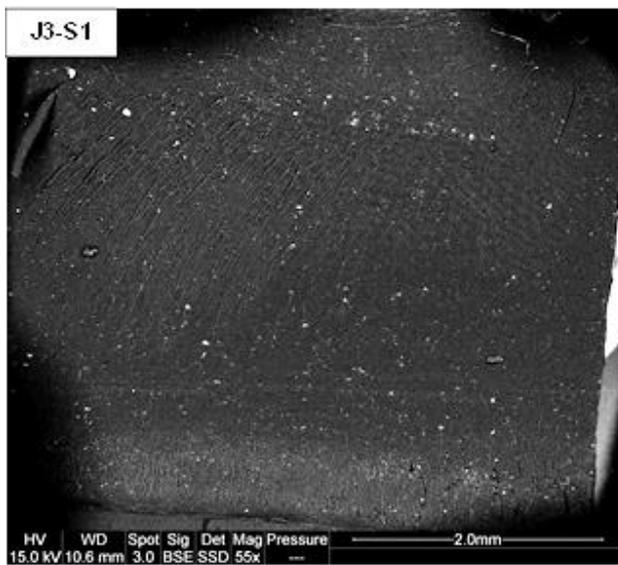
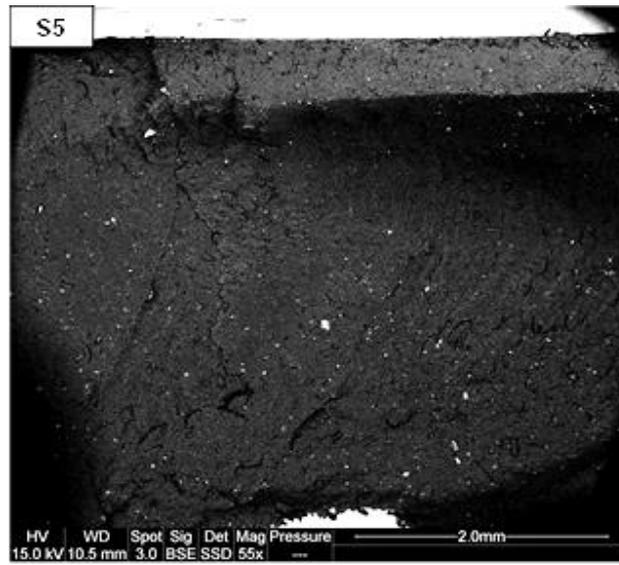
Annexe 7 : Courbes des tests de linéarité (a) et de stabilité thermique (b) des PLA80-Jx-V2



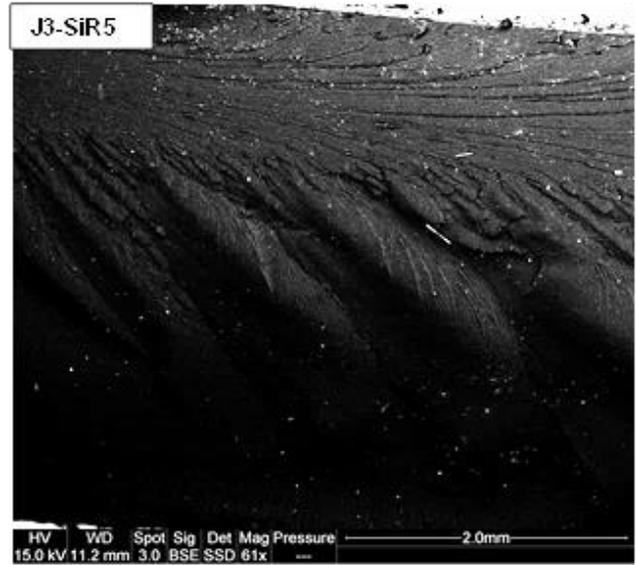
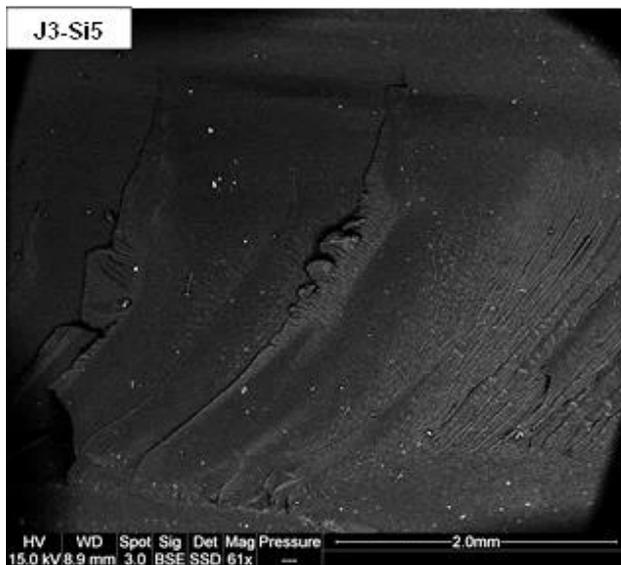
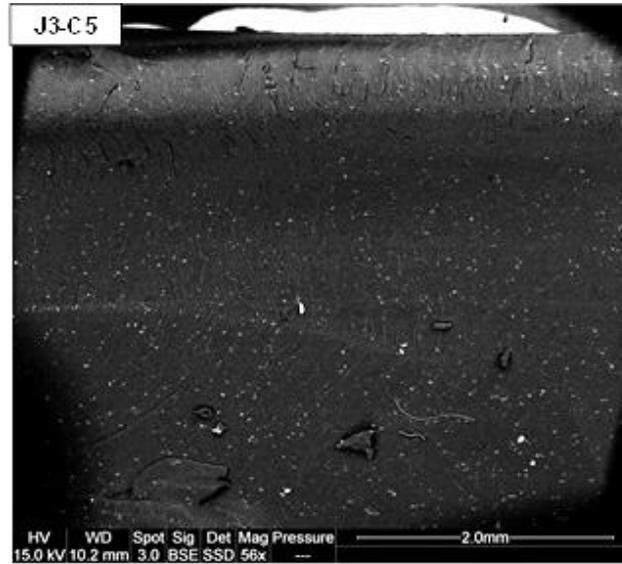
Annexe 8 : Observations MEB en coupe transversale des éprouvettes haltères préparées par injection pour les mélanges PLA80-Jx-V2



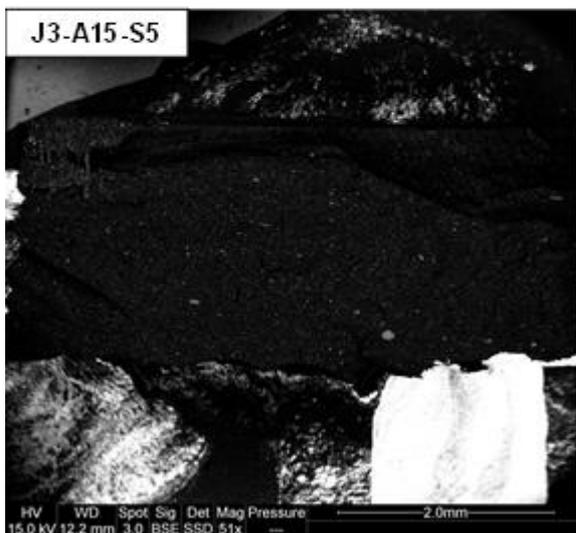
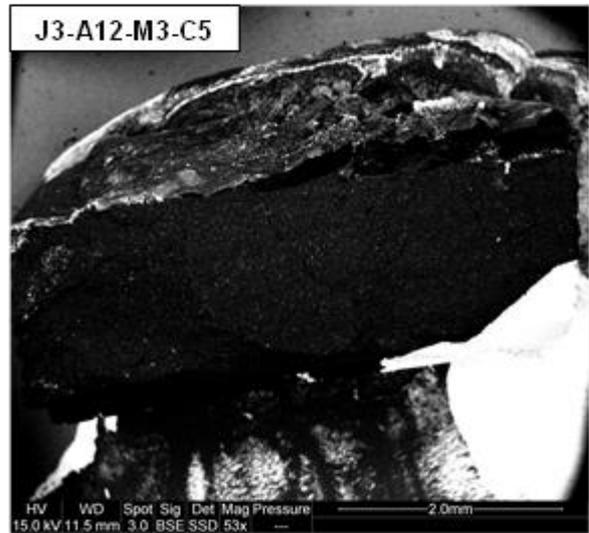
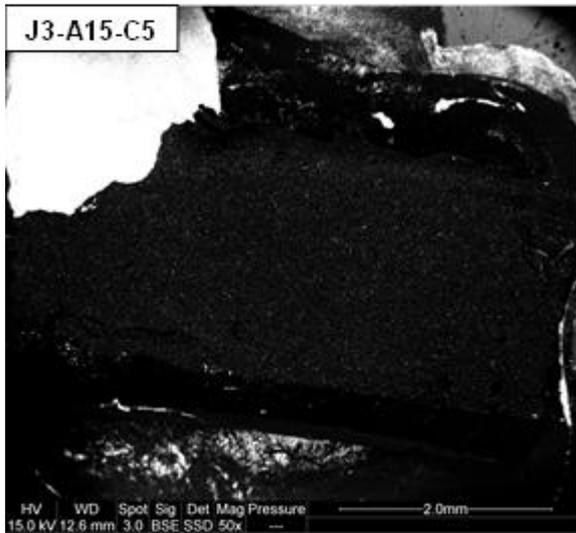
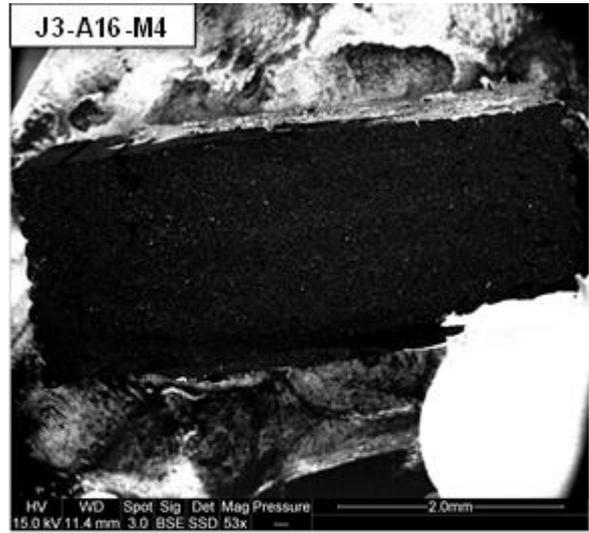
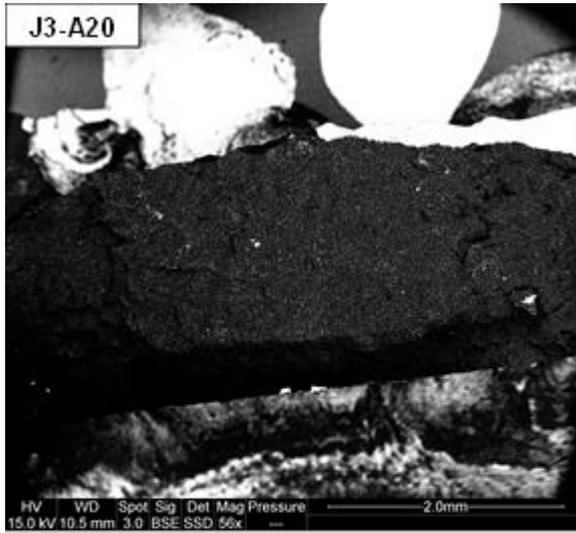
Annexe 9 : Observations MEB en contraste de phase des nanocomposites ignifugés avec de la sépiolite



Annexe 10 : Observations MEB en contraste de phase des nanocomposites ignifugés avec de la cloisite 30B ou de la silice



Annexe 11 : Observations MEB en contraste de phase des nanocomposites ignifugés avec des nanoparticules de phyllosilicates et des RF



Résumé

L'acide polylactique (PLA) est l'un des polymères biosourcés qui suscite le plus d'intérêt, mais ses propriétés thermomécaniques nécessitent d'être améliorées. Pour ce faire, les méthodes les plus utilisées et étudiées sont de le mélanger avec d'autres polymères ou bien d'y ajouter des charges minérales nanométriques (nanoparticules), afin de constituer un nanocomposite à matrice PLA. C'est dans la combinaison de ces deux approches que s'inscrivent ces travaux de thèse, consacrés à l'élaboration et à la caractérisation des propriétés de nanocomposites à base d'un alliage de PLA et de polyamide 11 (PA11) 80/20 m/m. L'objectif de cette thèse est l'obtention d'un matériau biosourcé aux propriétés thermiques, mécaniques et de réaction au feu améliorées par le contrôle de sa morphologie et l'ajout de nanoparticules et de retardateurs de flamme (RF). Pour y parvenir, deux techniques de compatibilisation, destinées à améliorer l'adhésion interfaciale entre le PLA et le PA11, ont été évaluées. La première consistait à incorporer des nanoparticules de silice. Il a été noté d'importantes modifications de la morphologie et des propriétés rhéologiques du mélange d'étude, selon leur localisation dans le mélange étudié fonction de la nature chimique de la surface de la silice. La deuxième consistait à introduire un copolymère époxyde multifonctionnel réactif, dénommé Joncryl. La réactivité de ce copolymère avec le PLA et le PA11 a permis de compatibiliser le mélange d'étude, conduisant à une morphologie plus fine et à l'obtention de propriétés mécaniques supérieures à celles du mélange d'étude, en particulier avec l'ajout de 3% de Joncryl. Des échantillons basés sur les mélanges compatibilisés par cette méthode ont été préparés par le procédé de fabrication additive FDM. Une étude de l'impact de ce procédé sur la morphologie et les propriétés mécaniques obtenues a été entreprise. Enfin, une meilleure réaction au feu pour le mélange compatibilisé avec 3% de Joncryl a pu être obtenue par l'ajout combiné de phyllosilicates et de RF.

Mots-clés : PLA, PA11, mélanges de polymères, compatibilisation, nanocomposites, fabrication additive

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the biobased polymers that generates the most interest, but its thermomechanical properties need to be improved. To do that, the most used and studied methods consist of blending PLA with other polymers or adding nanoscaled mineral fillers (nanoparticles) to get a PLA based nanocomposite. This PhD work is dedicated to the elaboration and properties characterization of nanocomposites based on a filled PLA and polyamide 11 80/20 wt/wt blend. The aim is to obtain a biobased material with improved thermal, mechanical and fire reaction properties by controlling its morphology through the addition of nanoparticles and flame retardants additives. To achieve that, two compatibilization techniques, aiming to improve PLA-PA11 interfacial adhesion, were evaluated. The first one consisted of adding silica nanoparticles. Important changes of the blend morphology and rheological properties were noticed, depending on the localization of the two different silica nanoparticles used into the polymer blend phases. The second one consisted of introducing a reactive multifunctional epoxy copolymer, named Joncryl. The reactivity of this copolymer with PLA and PA11 allowed to compatibilize the blend, leading to a fine morphology and higher mechanical properties compared to those of the pristine blend. Samples of compatibilized blends obtained through this method were processed using FDM additive manufacturing process. A study of the influence of this process on the morphology and mechanical properties obtained for these samples was performed. Finally, a better fire reaction of compatibilized polymer blend with 3%wt Joncryl was obtained by the combined addition of phyllosilicates nanoparticles and flame retardants.

Key words: PLA, PA11, polymer blends, compatibilization, nanocomposites, additive manufacturing