

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
À L'OBTENTION DE LA  
MAÎTRISE EN GÉNIE MÉCANIQUE  
M.Ing.

PAR  
Carl TRUDEL

DÉVELOPPEMENT D'UN NANOCOMPOSITE CONSTITUÉ DE POLYÉTHYLÈNE  
LINÉAIRE À BASSE DENSITÉ (LLDPE) ET D'ARGILE : PARAMÈTRES DE  
FABRICATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN TRACTION

MONTRÉAL, LE 10 NOVEMBRE 2011

©Tous droits réservés, Carl Trudel, 2011

**PRÉSENTATION DU JURY**

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Anh Dung Ngô, directeur de mémoire.  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Trek Sean, codirecteur de mémoire  
FPIinnovations - Division Forintek

M. Simon Joncas, président du jury  
Département de génie de la production automatisée à l'École de technologie supérieure

M. Éric David, membre du jury  
Département de génie de la production automatisée à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE XX SEPTEMBRE 2011

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

## **REMERCIEMENTS**

Dans un premier lieu, je tiens à remercier M. Ngô et M. Sean pour le soutien et les opportunités qu'ils m'ont offerts en me donnant la chance de participer à ce projet de recherche.

Ensuite, les expérimentations n'auraient été possibles sans l'apport des compagnies Nova Chemicals et DuPont qui ont gracieusement offert les polymères. J'aimerais aussi souligner l'apport de M Jean-Guy Gagnon pour son support technique et de Mlle. Karine Inaekyan du groupe de recherche LAMSI pour son soutien dans le développement des techniques d'analyses par la DRX.

Finalement, j'aimerais remercier spécialement ma copine, mes amis et collègues de composites sans qui l'aboutissement de ce projet n'aurait pu exister.

# DÉVELOPPEMENT D'UN NANOCOMPOSITE CONSTITUÉ DE POLYÉTHYLÈNE LINÉAIRE À BASSE DENSITÉ (LLDPE) ET D'ARGILE : PARAMÈTRES DE FABRICATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN TRACTION

Carl TRUDEL

## RÉSUMÉ

Il fut déjà déterminé par le passé que les matrices thermoplastiques renforcées par des nano charges, à de faibles concentrations, augmentent en quasi-totalité les propriétés mécaniques. De tels résultats ne sont possibles que lorsqu'une bonne dispersion est atteinte, en l'occurrence correctement intercalée/exfoliée pour des renforts lamellaires argileux.

Pour y arriver, le contrôle de l'ensemble des caractéristiques de mise en forme doit être réalisé afin de produire un nanocomposite à matrice polyoléfine plus performante. La présente étude vise à caractériser l'influence de celle-ci en analysant les propriétés en traction des nanocomposites à polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE)/argile. Utilisant un extrudeur à double vis co-rotative muni d'un dévidoir à vitesse variable, les paramètres suivants ont été observés : teneur en argile et en agent compatibilisant, vitesse de rotation, débit d'entrée et température de mélange.

À la suite des tests de traction respectant la norme ASTM D-638-10 et d'une analyse par la DRX, les conditions de mise en forme optimales offrant un bon équilibre entre efforts de cisaillement et diffusion des chaînes de polymères entre les lamelles de Montmorillonite ont été déterminées. À 150 TPM sous une température de 170°C, un débit d'entrée de 1.2 kg/h, une teneur en Fusabond® M603 à 2% massique et en argile de 3% massique, l'ensemble des propriétés en traction a été augmenté. Pour une densification du composite relativement faible, des augmentations de 11.5, 7.4, 37.5 et 14.6% ont été observées pour la contrainte ultime, l'élongation à la rupture, le module d'élasticité et la limite à l'écoulement respectivement. Un fait important, la rigidité des nanocomposites croît linéairement avec la teneur en argile et peut atteindre un accroissement de 135% pour une teneur en argile de 16%.

**Mots clés :** Thermoplastique, polyoléfine, nanocomposites, nanoargile, compatibilisant, extrusion, débit d'entrée, traction.

**DÉVELOPPEMENT D'UN NANOCOMPOSITE CONSTITUÉ DE  
POLYÉTHYLÈNE LINÉAIRE À BASSE DENSITÉ (LLDPE) ET D'ARGILE :  
PARAMÈTRES DE FABRICATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN  
TRACTION**

Carl TRUDEL

**ABSTRACT**

It has been known that the tensile properties of thermoplastic reinforced with nanoclay depend on the good qualities such as exfoliation and dispersion of the material structure on a nanoscale.

All the melt compounding parameters effects should be investigated to produce a polyolefin nanocomposite a more efficient matrix. This study aimed to investigate the influence of different production parameters by analyzing the tensile properties of nanocomposites composed of linear low density polyethylene (LLDPE) / clay. Using a co-rotating twin screw extruder with a variable speed external feeder, the following parameters were observed: clay and coupling agent content, rotational speed, throughput rate and melt temperature.

By performing tensile tests following the ASTM D-638 and XRD analysis, the optimal conditions offering a good balance between shear stress and intercalation of montmorillonite platelet were determined. At an extrusion speed of 150 rpm, a melt temperature of 170 ° C, a throughput rate of 1.2 kg/h, a Fusabond ® M603 content of 2 wt% and a clay concentration of 3 wt%, all tensile properties has been increased. For a relatively low density variation, increases of 11.5, 7.4, 37.5 and 14.6% were observed for the ultimate stress, elongation at break, tensile and tensile modulus respectively. On other hand, high clay content led to a more rigid nanocomposite. As an important fact, the rigidity of the nanocomposites increases linearly with clay content. Increase of 135% for a clay loading of 16 wt% were observed.

**Keywords:** thermoplastic, polyolefin, nanocomposites, nanoclay, coupling agent, extrusion, throughput rate, tensile test.

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
1.1 Mise en situation .....	3
1.2 Nano composites .....	3
1.2.1 Nano composite argile/polymère .....	6
1.3 Nano argile .....	7
1.4 Attributs .....	8
1.5 Caractérisation .....	9
1.5.1 Théorie .....	9
1.5.2 Fabrication et Caractérisation .....	12
1.6 Fabrication .....	14
1.6.1 Extrudeuse .....	16
1.7 Analyse de la dispersion .....	19
1.7.1 Diffraction des rayons X .....	20
1.7.2 Microscopie électronique .....	24
1.7.3 Micro dureté .....	25
1.8 Polymérisation .....	25
1.9 Détermination des propriétés .....	28
1.9.1 Résultats comparatifs .....	33
1.10 Autres propriétés .....	35
1.11 CONCLUSION .....	36
CHAPITRE 2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE .....	38
2.1 Constituants .....	38
2.2 Mis en forme .....	41
2.2.1 Étapes préparatoires .....	41
2.2.2 Mélange dynamique par Extrusion .....	41
2.2.3 Mise en forme .....	44
2.3 Caractérisation .....	49
2.3.1 Mécanique .....	49
2.3.2 Diffraction des Rayons X .....	51
CHAPITRE 3 PERFORMANCE DU NANOCOMPOSITE .....	54
3.1 Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés mécaniques .....	54
3.1.1 Influence des paramètres de mélange .....	55
3.1.1.1 Influence du débit d'entrée .....	55
3.1.1.2 Vitesse de rotation de l'extrudeur .....	57
3.1.1.3 Influence du nombre de passes de mélange .....	59
3.1.1.4 Influence de la température du mélange à l'état fondu .....	62

3.2	Influence de la composition sur les propriétés mécaniques.....	64
3.2.1	Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant.....	64
3.2.2	Influence de la concentration d'argile.....	66
3.3	Autres paramètres pouvant agir sur les propriétés mécaniques.....	68
3.3.1	Influence de la masse molaire.....	68
3.3.2	Influence des paramètres de mise en forme.....	70
3.4	Analyse par diffraction des rayons X.....	73
3.4.1	Sommaire de l'analyse nano structurale par XRD.....	80
CHAPITRE 4 DISCUSSION.....		82
4.1	Efficacité de la méthode.....	82
4.1.1	DRX.....	83
4.1.2	Reproductivité.....	84
4.1.3	Échantillons normalisés.....	85
4.2	Problèmes rencontrés.....	87
4.2.1	Méthodologie.....	88
4.2.2	Fabrication.....	88
4.2.3	XRD.....	89
4.2.4	Imagerie.....	89
ANNEXE I PROPRIÉTÉS MÉCAIQUES SELON ASTM D-638.....		94
BIBLIOGRAPHIE.....		98

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites PP/argile.....	34
Tableau 1.2 Présentation des résultats de M. Peltola pour des nanocomposites PP/argile.....	34
Tableau 1.3 Résultats des tests de traction sous diverses formulations (argile/ agent couplant) pour les nanocomposites ayant une matrice de LLDPE.....	35
Tableau 2.1 Paramètres de mélange et de fabrication des nanocomposites (LLDPE/nano argile) à l'étude dans le présent document .....	43
Tableau 2.2 Expérimentations exploratrices reliées aux propriétés microscopiques des polymères .....	44
Tableau 2.3 Paramètres utilisés lors de la réalisation de l'analyse par diffraction des rayons X .....	52
Tableau 3.1 Influence de la concentration d'agent compatibilisant pour une teneur massique en argile de 8%.....	68
Tableau 3.2 Présentation des propriétés en traction des nanocomposites en fonction de l'indice de fluidité.....	69
Tableau 3.3 Influence des caractéristiques de mises en forme des thermoplastiques lors de la mise en forme à l'état fondu.....	71
Tableau 3.4 Influence des conditions de mise en forme sur les propriétés en traction des nanocomposites contenant respectivement 3% et 2% massique d'argile et d'agent compatibilisant.....	72
Tableau 4.1 Calcul de la densification théorique des nanocomposites LLDPE-g-MA/argile .....	82
Tableau 4.2 Valeurs reportées des dimensions des échantillons ASTM D-638 type IV .....	85

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Nano fibrille de collagène.....	4
Figure 1.2 Procédé de meulage .....	5
Figure 1.3 Représentation des mécanismes d'intercalation et d'exfoliation des plaquettes d'argile lors de la production des nanocomposites à l'état fondu .....	7
Figure 1.4 Réseau cristallin de la MMT.....	8
Figure 1.5 Représentation de la nano structure d'un NPC/Argile .....	11
Figure 1.6 Représentation d'une structure dite presque complètement exfoliée.....	13
Figure 1.7 Influence de l'agent de couplage dans la matrice de polyoléfine.....	14
Figure 1.8 Représentation d'une extrudeuse à double vis .....	17
Figure 1.9 Types de configurations des vis dans une extrudeuse corotative.....	18
Figure 1.10 Représentation d'une application permettant de visualiser le principe de l'équation de Bragg.....	21
Figure 1.11 Position du pic d'intensité de diffraction.....	22
Figure 1.12 Représentation des courbes générées pour l'analyse de la DRX. En a), structure d'un composite conventionnel en feuillet, b) nanocomposite de type intercalé et/ou exfolié et c) structure exfoliée .....	22
Figure 1.13 Présentation de la nanostructure des composites LLDPE/MMT .....	24
Figure 1.14 Dispersion des plaquettes d'argile intercalée/exfoliée a) à l'intérieur des sphérulites et b) dans la zone amorphe .....	26
Figure 1.15 Microscopie optique de spécimen cristallisé : a) PP pure, b) PP compatibilisé au Maléique Anhydride et c) nanocomposite PP-MA/ adapté de argile.....	27
Figure 1.16 Présentation de la surface de rupture du PA12 .....	29

Figure 1.17	Variation du module élastique analytique d'une structure variant d'intercalé jusqu'à la complète exfoliation .....	31
Figure 1.18	Représentation de l'évolution de la microstructure des polymères semi-cristallins en fonction de la courbe contrainte-déformation.....	32
Figure 2.1	Mélange maître fourni par la compagnie NanoCore.....	39
Figure 2.2	Pastilles de LLDPE fourni par NovaChemicals.....	40
Figure 2.3	Pastilles d'agent compatibilisant M603 fournies par DuPont .....	40
Figure 2.4	Photo représentant les installations de production a) extrudeur à double vis co-rotatives, b) dévidoir externe à contrôle variable, c) Système de contrôle .....	42
Figure 2.5	Processus de production de pastilles de nano composites. Le processus passant de droite à gauche par le tapis de refroidissement(a) et par le couteau rotatif(b) .....	45
Figure 2.6	Pastilles de nano composites à la sortie du couteau rotatif.....	46
Figure 2.7	Presse chauffante hydraulique 10 tonnes à contrôleur de température. a) contrôleur de température, b) Commande de la presse, c) plaques chauffantes, d) circuit de refroidissement et e) jauge de pression .....	47
Figure 2.8	Courbe théorique du processus de mise en forme par compression .....	48
Figure 2.9	CAO de la matrice de compression ASTM D638 type IV .....	49
Figure 2.10	Équipement de traction à grand déplacement MTS Alliance RF/200 .....	50
Figure 2.11	Diffractomètre à Rayons X X'Pert Pro de la compagnie PANanalytical .....	52
Figure 3.1	Graphiques démontrant l'influence du débit d'entrée de matière dans l'extrudeur sans ajout d'agent compatibilisant pour un nanocomposite à 3% d'argile.....	56
Figure 3.2	Graphiques démontrant l'influence de la vitesse de rotation pour un nanocomposite contenant 3% d'argile et 2% d'agent compatibilisant .....	58
Figure 3.3	Visualisation de l'influence du nombre de passes au travers l'extrudeur sur les spécimens de traction.....	60
Figure 3.4	Graphiques démontrant l'influence d'un second mélange du nanocomposite ayant une teneur en argile de 8% et d'agent comptabilisant de 2% .....	61

Figure 3.5	Graphiques démontrant l'influence de la température de mélange pour une concentration d'argile à 3% en variant la teneur d'agent compatibilisant .....	63
Figure 3.6	Graphiques démontrant l'influence de l'ajout d'agent compatibilisant aux nanocomposites contenant 3% d'argile .....	65
Figure 3.7	Graphiques démontrant l'influence de la concentration d'argile avec une teneur constante de M603 sur les propriétés en tension des nanocomposites .....	67
Figure 3.8	Représentation des courbes de XRD du mélange maître, du LLDPE pur ainsi que d'un nanocomposite ne contenant aucun agent comptabilisant avec une concentration de 3% massique d'argile .....	74
Figure 3.9	Courbes DRX provenant des nanocomposites LLDPE/nano argile contenant diverses concentrations en agent compatibilisant pour une teneur massique en argile à 3%.....	76
Figure 3.10	Courbes DRX démontrant l'influence de la température d'extrusion pour une teneur constante d'argile à 3% et de M603 de 2% massique sur la nanostructure.....	78
Figure 3.11	Courbes DXR démontrant l'influence de la concentration massique d'argile à une teneur constante de M603 de 2% sur la nanostructure .....	79
Figure 4.1	Représentation en vue de coupe de la forme finale des éprouvettes produit par compression .....	86

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

MMT	Montmorillonite
o-MMT	Montmorillonite modifiée organiquement
NCP	Nano composite plastique
LLDPE	Polyéthylène à basse densité linéaire
LMDPE	Polyéthylène à moyenne densité linéaire
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à Transmission
CEC	Capacité d'échange cationique
MA	Anhydride Maléique
g-MA	Groupement Anhydride Maléique
DRX	Diffraction des rayons X
FWHM	Full width at half maximum
PA6	Polyamide 6
PA12	Polyamide 12
TPO	Thermoplastique polyoléfine
PP	Polypropylène
MFI	Melt flow index
CAO	Conception assistée par ordinateur
MMR	Masse molaire relative
M603	Agent compatibilisant
CV	Coefficient de variation

$\sigma$	Contrainte
E	Module d'élasticité
TR	Temps de résidence

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

### UNITÉS DE BASE

mm millimètre (unité de longueur)  
kg kilogramme (unité de masse)  
s seconde (unité de temps)

### Aire

m<sup>2</sup> mètre carré

### Volume

m<sup>3</sup> mètre cube

### UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

#### Longueur

mm millimètre  
µm micromètre  
nm nanomètre

### UNITÉS DE MASSE

#### Masse

kg kilogramme

#### Vitesse angulaire

TPM tour par minute

#### Force

N newton

### UNITÉS CALORIFIQUES

K kelvin

°C degré Celsius

#### Masse volumique

kg/m<sup>3</sup> kilogramme par mètre cube

### UNITÉS MÉCANIQUES

#### Vitesse

m/s mètre par seconde

mm/min

#### Accélération

m/s<sup>2</sup> mètre par seconde carré

### UNITÉS DE TEMPS

h heure

min minute

s seconde

#### Énergie, travail, quantité de chaleur

J joule

#### Puissance

W watt

#### Contrainte, pression

MPa mégapascal

GPa gigapascal

Bar bar

#### Débit

kg/h killogramme par heure

g/10min gramme par 10 minutes

#### Flux de chaleur

°C/min degré Celsius par minute

#### Déformation

% déformation

mm/mm millimètre par millimètre

#### Contrainte spécifique

N\*m/kg Newton mètre par kilogramme

## INTRODUCTION

Dans les années 60, la compagnie Firestone a découvert que le simple ajout de noir de carbone dans la composition du caoutchouc servant à la mise en forme des pneus permettait d'augmenter radicalement leur résistance et leur durabilité (Bathias et Wolff, 2005). Quelques années plus tard, Toyota présenta qu'il était possible d'augmenter les propriétés en tension du PA 6 en y intégrant une faible quantité massique d'argile de type Montmorillonite (MMT). Depuis, d'importants efforts de recherche ont permis de faire évoluer considérablement le secteur des nanocomposites à renforts organiques.

Visant le développement de thermoplastiques s'inscrivant dans le domaine des matériaux renouvelables, ces efforts de recherche pourraient permettre éventuellement de réduire la quantité de polymère utilisée dans la fabrication de pièces de toutes sortes. Avec le réchauffement de la planète, la hausse des prix du pétrole ainsi que la demande croissante des matériaux polymères, les nanoargiles permettraient de développer des matériaux propres pour l'environnement offrant d'excellentes propriétés mécaniques par rapport à leur masse.

La littérature propose une multitude d'études variées sur le sujet. Cependant, tous s'entendent pour dire que, sans traitement de surface ajoutée aux renforts ni d'agent compatibilisant la matrice, il devient très difficile d'intercaler et/ou d'exfolier les plaquettes d'argile. Jusqu'à présent, deux problèmes principaux sont connus. Soit la compatibilité entre les renforts et la matrice ainsi que la dispersion des nano particules d'argile dans le volume des matrices thermoplastiques non polaires.

Dans le cadre du présent projet de recherche, une étude expérimentale sur la fabrication des nanocomposites sera produite afin de comprendre et clarifier les enjeux de la fabrication d'un tel matériau. Elle permettra également d'apporter des précisions sur la mise en forme des nanocomposites organiques à matrice polyoléfine. Il sera aussi possible de valider si l'ajout de particules d'argile correctement dispersées dans une matrice de LLDPE permet de créer

un nanocomposite possédant des propriétés mécaniques supérieures. Par l'entremise des propriétés en traction, l'effet des paramètres de fabrication, de mise en forme et des diverses concentrations sera démontré.

À l'aide d'un extrudeur double vis co-rotatives, les influences du débit d'entrée, de la vitesse de rotation de l'extrudeur, des conditions de mises en forme, de la concentration d'agent couplant ainsi que de la teneur en poids d'argile seront présentées et analysées. Par la suite suivra une discussion portant sur la performance de la méthode proposée. En terminant, les conclusions importantes de cette étude ainsi que quelques recommandations seront présentées.

# CHAPITRE 1

## REVUE DE LITTÉRATURE

### 1.1 Mise en situation

Il est maintenant connu de la communauté scientifique que la performance des matériaux composites découle d'un rapport de longueur des renforts élevé. Par exemple, ce rapport pour les plaquettes d'argile à l'état nanométrique varie entre 300 à 1000. Sachant que 90 % de la demande mondiale de plastique est spécifiquement pour les polyoléfinés (Rosato, Rosato et Rosato, 2004), il serait intéressant d'en réduire la consommation en y intégrant des renforts argileux. Ainsi, les propriétés mécaniques des nanocomposites seraient supérieures tout en nécessitant moins de plastique.

Malheureusement, la surface hydrophobique des matrices non polaires tel le polyéthylène ne peut interagir proprement avec l'argile ayant des affinités avec l'eau. Il fut reporté par (M. Giraldi *et al.*, 2008; Ryu et Chang, 2005) que les propriétés mécaniques optimales ne seront atteintes que si les plaquettes d'argiles hydrophiles sont uniformément dispersées. De plus, elles doivent posséder une nanostructure de type intercalée et/ou exfoliée au sein de la matrice.

Jusqu'ici, les problèmes reportés sont la compatibilité entre l'argile et la matrice ainsi que la dispersion des renforts dans la matrice. Afin de développer les connaissances en rapport avec les paramètres pouvant jouer un rôle sur les propriétés en traction des nanocomposites PEBDL/Argile, la présente étude sera développée.

### 1.2 Nano composites

Les nanocomposites plastiques (NCP) sont composés d'une matrice polymère contenant des particules nanométriques jouant le rôle de renfort. Ceux-ci doivent posséder au moins une de

leur dimension étant comprise entre 1 et 100 nm (Azizi Samir, Alloin et Dufresne, 2005). Ce type de matériau fût fabriqué pour la première fois dans les années 70. Par l'ajout de particules nommées noir de carbone ayant un diamètre de l'ordre de 70 nm au caoutchouc, les fabricants de pneus ont obtenu de meilleures propriétés.

Le monde dans lequel nous vivons comporte plusieurs éléments contenant des matériaux ayant des dimensions nanométriques. L'exemple le plus marquant est notre corps humain. En effet, la composition des os s'inscrit dans les nano composites. La figure qui suit représente les différentes couches composant les parties osseuses du corps humain (Bathias et Wolff, 2005).

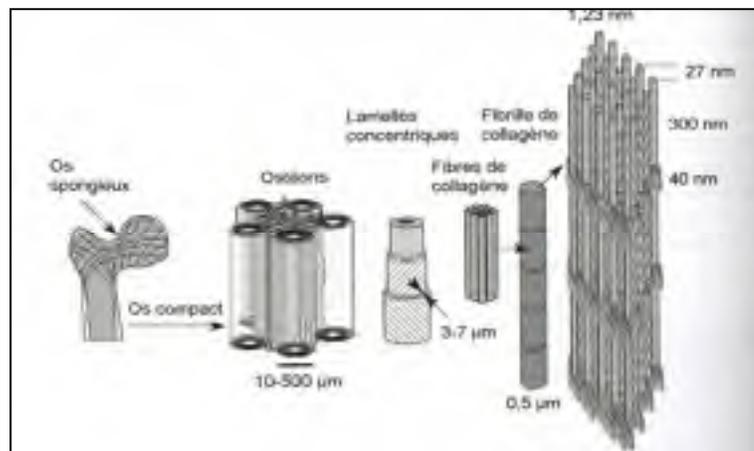


Figure 1.1 Nano fibrille de collagène  
Tirée de Bathias et Wolff (2005)

Avec la venue des microscopes électronique à balayage (MEB), il fut possible d'observer dans le cas présent la composition des fibres de collagène contenues dans la partie externe de l'os. Elle se compose principalement de fibrilles de collagène ayant un diamètre de 1,23 nm. La matrice dans ce cas est composée de nano cristaux de phosphate de calcium carbonaté. Cette structure interne permet aux os d'atteindre des performances impressionnantes. Dans le cas de l'os fémoral présenté ci-haut, son module de Young vaut 16 GPa alors que sa contrainte à la rupture est de 190 MPa.

Pendant plusieurs années, des tentatives de production de nanomatériaux ont été effectuées. Grâce à des investissements importants en recherche sur les nano composites, différentes méthodes de productions ont été développées. Le but de cette recherche bibliographique est d'analyser la production des NPC, le survol des méthodes de production des nano renforts sera réalisé dans les prochaines pages.

De nos jours, les industriels sont en mesure de produire en quantité importante ces renforts. Les méthodes de production se divisent en deux groupes. Le premier consiste en un processus de désagrégation. Des fibres ou particules de longueur et de diamètre supérieur au micron sont réduites de façon mécanique et/ou chimique-mécanique afin d'obtenir les dimensions désirées.

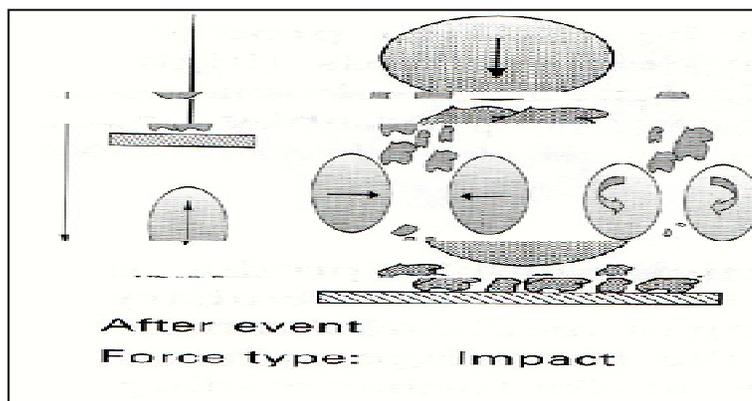


Figure 1.2 Procédé de meulage  
Tirée de Bathias et Wolff (2005)

La figure 1.2 illustre les étapes mécaniques de réduction permettant de produire les nano particules. Cette technique a un avenir prometteur puisqu'elle pourrait permettre d'utiliser les rebuts de toutes sortes pour produire des nano particules.

Le deuxième groupe consiste en un assemblage d'atomes. Souvent dans une phase liquide et/ou gazeuse, un procédé chimique permet de combiner les atomes jusqu'à l'obtention des

dimensions désirées. Les matériaux les plus connus produits par cette technique sont les nanotubes de carbone. Cette branche de fabrication inclut la nano fabrication qui assemble des particules permettant de fabriquer des engins mécaniques à l'échelle nanométrique.

Appartenant aux nano renforts naturels, les argiles sont présentes dans les sols. On en retrouve partout dans le monde. Les sites les plus importants selon (Uddin, 2008) se trouvent en Chine, en Russie et aux États-Unis dans les monts Wasatch dans l'état de l'Utah. Longtemps utilisées dans la fabrication de poteries et d'outils de toute sorte, elles permettent d'augmenter les propriétés des matrices qui les contiennent. Provenant des montagnes et générée par les sédiments volcaniques et océaniques, la Montmorillonite (MMT) est consommée pour croître la production d'enzymes chez les êtres humains aidant la digestion.

### **1.2.1 Nano composite argile/polymère**

Pour produire des nanocomposites thermoplastiques/argile, Fornes résume les principales méthodes préconisées afin d'y arriver : la polymérisation in situ, l'émulsion, le sol-gel ainsi que le mélange à l'état fondu. Toutes ces techniques permettent l'obtention de feuillets d'argile exfoliés ou intercalés dans la matrice. Le système le plus préconisé ces derniers temps est celui du mélange à l'état fondu puisqu'il ne fait appel à aucun solvant ni aucun autre produit extrêmement nocif pour l'environnement. Présentés à la figure 1.3, deux mécanismes sont nécessaires afin de produire un nanocomposite avec renfort en feuillet à l'aide du mélange à l'état fondu.

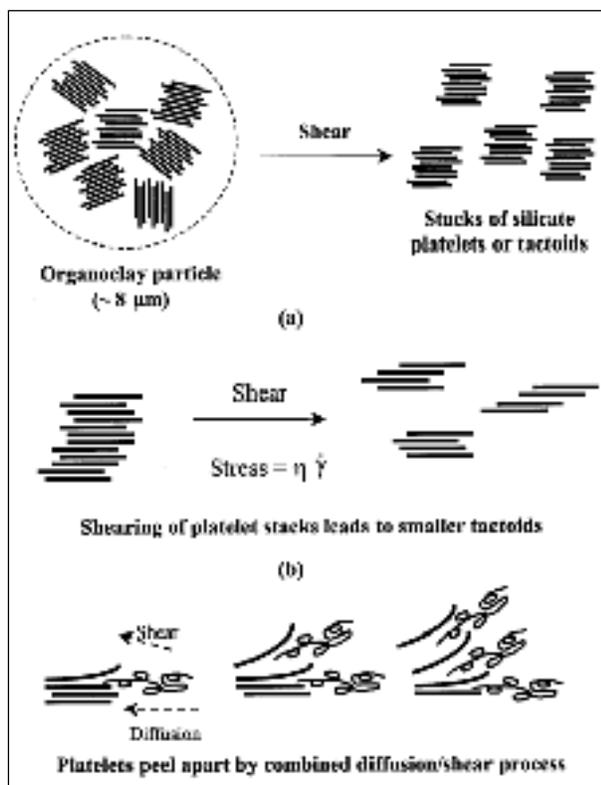


Figure 1.3 Représentation des mécanismes d'intercalation et d'exfoliation des plaquettes d'argile lors de la production des nanocomposites à l'état fondu  
Tirée de Fornes et al. (2001)

Passé la température de fusion, le polymère devient visqueux et en fonction des paramètres qui seront présentés plus bas, les mécanismes de délamination permettront de séparer les plaquettes d'argile en plus ou moins gros amas de plaquettes créant ainsi les nanostructures tant recherchées.

### 1.3 Nano argile

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la Montmorillonite (MMT). La totalité des études présentes dans cette revue de littérature utilisent ce type de silicate. De par sa structure et sa composition chimique, il est celui ayant le plus de pouvoir renforçant. Faisant partie de la famille des smectites, ce silicate d'aluminium est composé d'une couche octaédrique d'oxyde d'aluminium inséré entre deux couches tétraédriques de silice (SiO<sub>2</sub>).

Sa structure réticulaire 2 :1 permet au réseau d'être extensible par l'absorption d'eau entre ses cristaux et permet un grand nombre d'échanges de cations, atomes +, avec le milieu qui l'entoure (Uddin, 2008).

#### 1.4 Attributs

La structure préalablement décrite est représentée à la figure Figure 1.4. Ses cristaux, limités par les deux tétraèdres ont une épaisseur pouvant atteindre 1 nm.

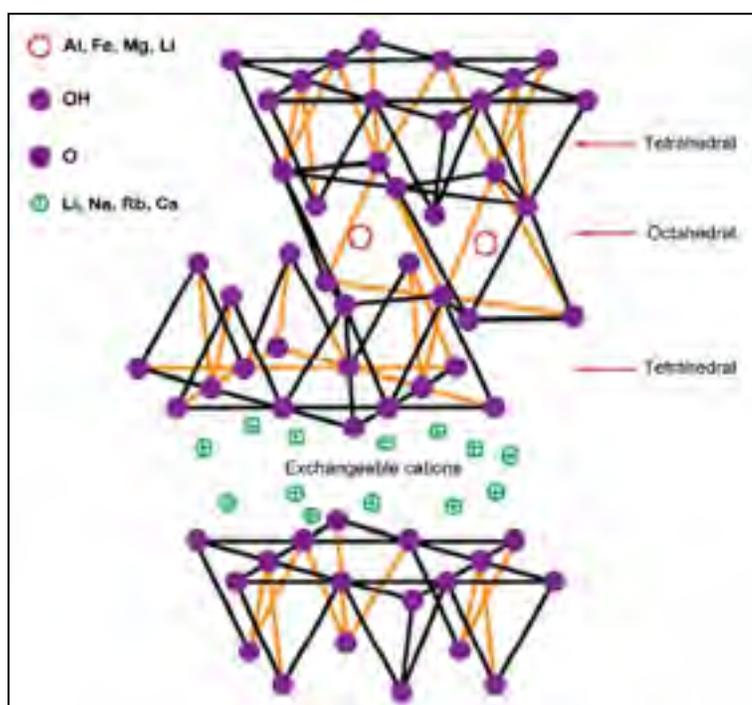


Figure 1.4 Réseau cristallin de la MMT  
Tirée de Pavlidou et Papaspyrides (2008)

Les études présentées rapportent toutes le fait que les interactions de Van-Der-Wall et de pont hydrogène confèrent une force d'attraction relativement faible. Cependant, ces forces font en sorte que des amas de MMT se forment et peuvent atteindre plusieurs microns d'épaisseur (Liu *et al.*, 2006). À ce stade, les propriétés mécaniques conférées par l'ajout du MMT ne seront pas améliorées. Les différents mécanismes de dispersion seront abordés dans

la section suivante. Entre temps, la physique de la molécule présentée ci-haut lui confère différentes propriétés pouvant varier avec le milieu ambiant.

En effet, les études réalisées par Uddin montrent que la chimie de la molécule peut être modifiée en remplaçant les cations présents entre les couches par d'autres plus grands. L'échange du  $\text{SiO}_4^+$  par  $\text{Fe}_3^+$  ou  $\text{Al}_3^+$ , par exemple, peut en effet faire varier grandement les propriétés (Uddin, 2008). Ces échanges sont quantifiés par la capacité d'échange de cationiques (CEC). Cet aspect, relativement fort par rapport aux autres types d'argiles, permet aux MMT d'échanger des cations organiques provenant de substances polaires qui agissent instantanément sur la distance inter lamellaire affaiblissant ainsi la force d'attraction.

Un autre traitement permet de rendre compatible la surface organique des plaquettes d'argile. Des agents chimiques organiques dits intercalants ont la capacité de s'immiscer entre les galeries de Montmorillonite et d'adhérer à la surface de ceux-ci. Plusieurs études ont tenté de déterminer le meilleur agent chimique à utiliser. Dans la prochaine section, l'optimisation de ce paramètre sera effectuée. L'étude exhaustive de (Pavlidou, 2008) a reporté que la quantité de surfactant utilisé variait en fonction du CEC et atteignait des valeurs de 35 à 45 % massique. De plus, il mentionne que plus la masse molaire du surfactant utilisé est élevée, plus la distance entre les galettes de silice composant le MMT sera élevée. Le but ultime à atteindre étant d'isoler chaque cristal de MMT, les surfactants augmenteront la distance inter galeries et favoriseront ainsi une dispersion/intercalation/exfoliation efficace qui permettra d'élever les propriétés du NCP.

## **1.5 Caractérisation**

### **1.5.1 Théorie**

Il est extrêmement important de correctement distribuer les renforts d'argile dans la matrice thermoplastique. Le terme distribution ne veut pas dire intercalation ou exfoliation. Il est

important de faire la distinction entre ces termes afin de bien cibler le but ultime de la fabrication des nano composites. En effet (Liu *et al.*, 2006), ont reporté que plusieurs études portant sur la détermination des propriétés mécaniques, électriques et rhéologiques se contredisaient. Ils mentionnent qu'elles proviennent directement d'un manque de dispersion et d'un taux d'exfoliation trop faible. La Figure 1.5 fait la distinction entre les microstructures observables. Comme mentionné précédemment, à l'état naturel, les argiles sont sous forme d'empilement de plaquettes pouvant atteindre plusieurs micromètres en épaisseur.

Lorsqu'elles sont mélangées aux polymères, en particulier ceux non polaires, les plaquettes auront tendance, si aucun agent de couplage n'est utilisé, à rester empilées et à rester agglomérées laissant les chaînes du polymère en périphérie (a). Il fut prouvé que l'agent à lui seul permettra l'obtention de la structure intercalée. Représentées en b, il est possible d'observer que les chaînes du polymère réussissent à s'immiscer entre les couches de silices sans aucun effort mécanique externe (Hetzer et De Kee, 2008). Ce type de structure est la base de l'obtention d'une forme exfoliée, présentée en c. Plus la distance entre les plaquettes de silice est élevée, plus il sera facile de briser les liaisons unissant celles-ci. En faisant varier la masse moléculaire de différents surfactants, modifiant ainsi leur longueur de chaîne moléculaire, les auteurs démontrent que la distance entre les couches augmente et tend à permettre une exfoliation plus complète (Liu *et al.*, 2006; Pavlidou et Papaspyrides, 2008; Uddin, 2008; Vaxman *et al.*, 2003).

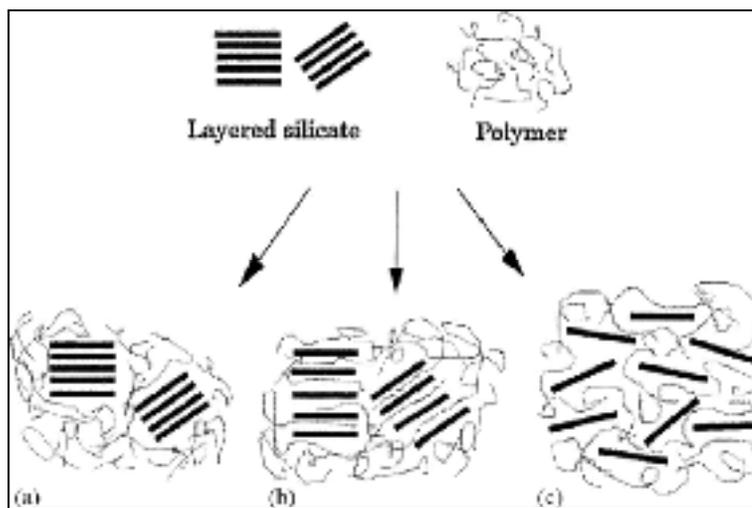


Figure 1.5 Représentation de la nano structure d'un NPC/Argile  
Tirée de Liu et al. (2006)

Le NCP/MMT qui aura les meilleures propriétés mécaniques aura une structure exfoliée. Comme chaque couche de silice a maintenant une surface hydrophobique en interaction avec la matrice non polaire. Ce fait est explicable et reporté par les études présentées dans cet ouvrage par le fait que les cristaux de MMT auront un rapport de longueur très élevé (Fornes *et al.*, 2001). Il est important de mentionner que, peu importe le type de microstructure observable, elle doit être répartie uniformément dans toute la matrice. En effet, la dispersion est un facteur extrêmement important afin d'obtenir des propriétés uniformes en tout point du NPC.

L'utilisation d'un agent de couplage permettra, en plus de favoriser l'exfoliation, de disperser plus uniformément les MMT. L'agent qui revient le plus souvent est le groupement anhydride maléique MA. Ce groupement est celui qui permet d'obtenir de meilleurs résultats de dispersion (Lertwimolnun et Vergnes, 2005). Lorsqu'il est groupé aux polyoléfines, il confère une polarité aux matrices à priori non polaires (Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008a) et facilite l'adhésion des surfaces (Peltola *et al.*, 2006).

De son côté, Etelaaho a testé l'influence de la masse molaire de l'agent compatibilisant permettant de conférer une certaine polarité à la matrice. Il conclut que la structure la plus exfoliée provenait du nanocomposite ayant été compatibilisé par l'agent à masse molaire plus élevée. Cependant, les propriétés mécaniques de celui-ci ne pouvaient être comparables à celui produit avec un taux de MA plus élevée (Etelaaho *et al.*, 2009). L'auteur affirme qu'une adhésion plus forte entre les renforts nanométriques et la matrice présentant une structure plus intercalée est plus importante que la structure plus intensément exfoliée.

### **1.5.2 Fabrication et Caractérisation**

La mise en forme de nano composites pose quelques problèmes devant être résolus. En effet, le fait d'incorporer des nano renforts, en l'occurrence d'argile qui est une matière organique et hydrofuge, fait varier considérablement les paramètres de mise en forme. Il est donc important d'effectuer plusieurs tests permettant de déterminer la viscosité, le module d'élasticité, le taux de cristallisation ainsi que l'ensemble des propriétés rhéologiques du nouveau matériau. La figure qui suit représente un nanocomposite présentant, selon l'auteur, des plaquettes d'argile qui possède une structure totalement exfoliée.



Figure 1.6 Représentation d'une structure dite presque complètement exfoliée  
Tirée de Hetzer et De Kee (2008)

En ne portant aucune attention particulière à la dispersion des nano particules, des agrégats de particules seront formés. Présenté dans l'ellipse, ce type de défaillance est dû aux fortes liaisons hydrogènes existant entre les nano cristaux d'argile (Liu et al., 2006; Uddin, 2008). Tel que mentionné dans les sections précédentes, plusieurs études reportent de nombreuses contradictions. Étant toutes en relation avec la problématique reliée au nano composites plastiques à renfort argileux, ces contradictions touchent aussi les propriétés mécaniques. En effet, il fut démontré que seule une structure parfaitement exfoliée et dispersée permettra d'obtenir les propriétés maximales. Plusieurs études n'ont en réalité pas réussi à obtenir ces conditions et arrivent à une augmentation non efficiente des propriétés mécaniques. Cependant, l'étude exhaustive réalisée par Mme. Stoeffler obtient des résultats intéressants. En effet, elle arrive à produire un NPC LLDPE-g-MAH/Cloisite20A qui voit son module de Young gonflé de 84% alors que sa contrainte à la rupture augmente de 25% lorsque la masse

moléculaire moyenne de l'agent de couplage utilisée est plus élevée. La figure qui suit montre la distribution presque totalement uniforme du composite décrit ci-haut.

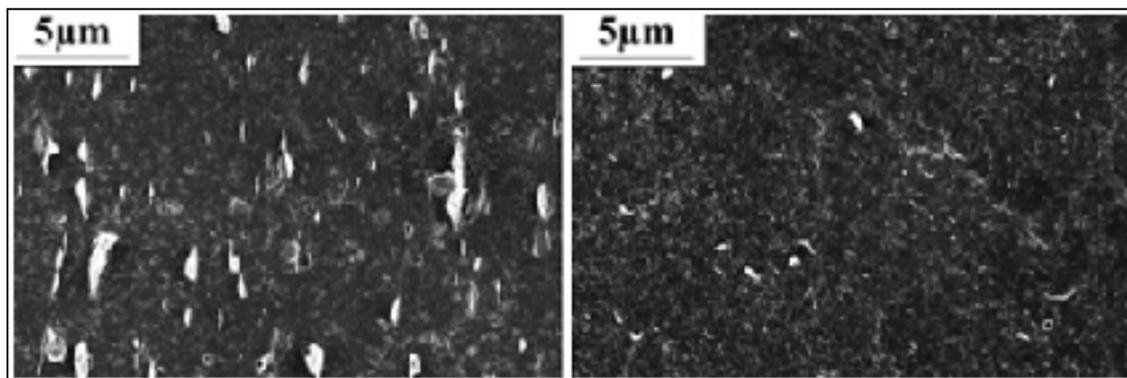


Figure 1.7 Influence de l'agent de couplage dans la matrice de polyoléfine  
Tirée de Stoeffler, Lafleur et Denault (2008a)

Il est possible de remarquer de gros agrégats représentés par les points blancs de plusieurs micromètres d'épaisseur qui ne sont pas ou peu présents dans la figure de droite. Par un rapport de longueur faible et le manque d'adhésion des surfaces des MMT à la matrice, le nano composite de gauche ne présente pas d'augmentation significative des propriétés en traction.

## 1.6 Fabrication

La dispersion des nano renforts est une étape primordiale dans la fabrication du nano composite argileux. Comme mentionné dans la section sur les argiles, un traitement de surface doit être effectué afin de faciliter la rupture des liaisons inter plaquettes. L'ajout d'un surfactant à la surface des argiles ainsi que d'un agent de couplage permet la compatibilité entre leurs interfaces. Celles-ci sont présentées comme étant la base dans la dispersion des argiles exfoliées. En fait, cette dernière caractéristique est primordiale à l'obtention du NPC performant.

Plusieurs techniques et outils sont disponibles pour réaliser le mélange homogène du nano composite à l'état fondu. Les paramètres comme le temps de résidence ainsi que la grandeur de la force de cisaillement sont les deux paramètres importants à contrôler (Dolgovskij et al., 2003). Dolgovskij estime que l'outil de mélange le plus efficace est celui qui transmet le plus faible effort de cisaillement. En effet, toute la théorie des NPC est développée autour du fait que les nano particules possèdent un rapport de longueur élevé. Un effort trop élevé permettrait d'exfolier la structure, mais briserait la surface des nano plaquettes de montmorillonite réduisant ainsi ce rapport faisant ainsi chuter les propriétés mécaniques. De plus, un temps de résidence trop élevé favoriserait la détérioration de la matrice (Dolgovskij et al., 2003; Liu et al., 2006). Cependant plus il est élevé, plus l'espace entre les galeries d'argile est élevés et peut atteindre plus de 24.2 à 34.3 Å. Dolgovskij mentionne donc qu'il est important d'optimiser ces paramètres afin de conserver le rapport de longueur le plus élevé possible tout en ayant une exfoliation efficace et en évitant d'atteindre la dégradation de la matrice.

Il est important de mentionner que la fabrication des NPC avec un agent de couplage permet une meilleure dispersion des argiles (Lertwimolnun et Vergnes, 2005). De plus, l'auteur mentionne que les propriétés seront optimisées si la fabrication du NPC est effectuée en deux étapes. La matrice doit dans un premier temps être mélangée afin de contenir l'agent de couplage pouvant atteindre des concentrations massiques variant de 0.2% (Hetzer et De Kee, 2008; Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008a) à 2% massique (Balasuriya *et al.*, 2002; Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008a). Passé ce point, les auteurs ont observé des problèmes de dégradation de la matrice polyoléfinique qui résultent en une inefficacité des nano renforts. Cependant, la matrice compatibilisée avec une faible concentration en MA n'a eu aucune influence sur les propriétés mécaniques lorsque comparé à de la matrice non modifiée.

Un autre facteur important à considérer est l'influence de la masse molaire de la matrice thermoplastique (Chu, Nguyen et Baird, 2007). Cette dernière reporte que le polyéthylène à haute masse moléculaire est la matrice qui subit le plus l'influence de MMT. Elle cible que

ces résultats sont en partie responsable d'une viscosité plus élevée entraînant des efforts induits plus importants. De plus, elle mentionne qu'aucune structure exfoliée n'a été observée. Cependant, cette étude fut réalisée sur une extrudeuse simple vis qui n'induit qu'un minimum de force de cisaillement lors de la fabrication. Ce fait vient justifier l'utilisation de l'équipement qui sera décrit dans la section suivante.

### **1.6.1 Extrudeuse**

Les efforts mécaniques en présence dans les zones de mélanges présents lors de la mise en forme du nano composite plastique dans une extrudeuse double vis sont importants. Ils permettront aux particules d'être correctement dispersées dans toute la matrice thermoplastique.

La représentation suivante montre la configuration d'une machine d'extrusion double vis utilisée dans la plupart des expérimentations. Les pastilles de plastique sont insérées dans la zone sèche pour être prises en charge par les doubles vis. Elles passent ensuite par plusieurs zones successives de mélange et de transport à température contrôlée. Le fait de traverser plusieurs zones de température assure une fusion graduelle des granules. Selon ASM international, le polyéthylène possède une température de mise en forme se situant entre 180°C à 240°C (ASM International. Handbook Committee., 2002). Ces valeurs sont en accord avec la littérature et permettent la non-dégradation de la matrice.

L'image qui suit représente une des nombreuses configurations d'extrusion utilisées dans la fabrication des thermoplastiques. Celle qui nous intéresse est celle qui permet les efforts de cisaillement élevé tout en permettant un mélange uniforme et une dispersion efficace en simulant une production industrielle reproductible.

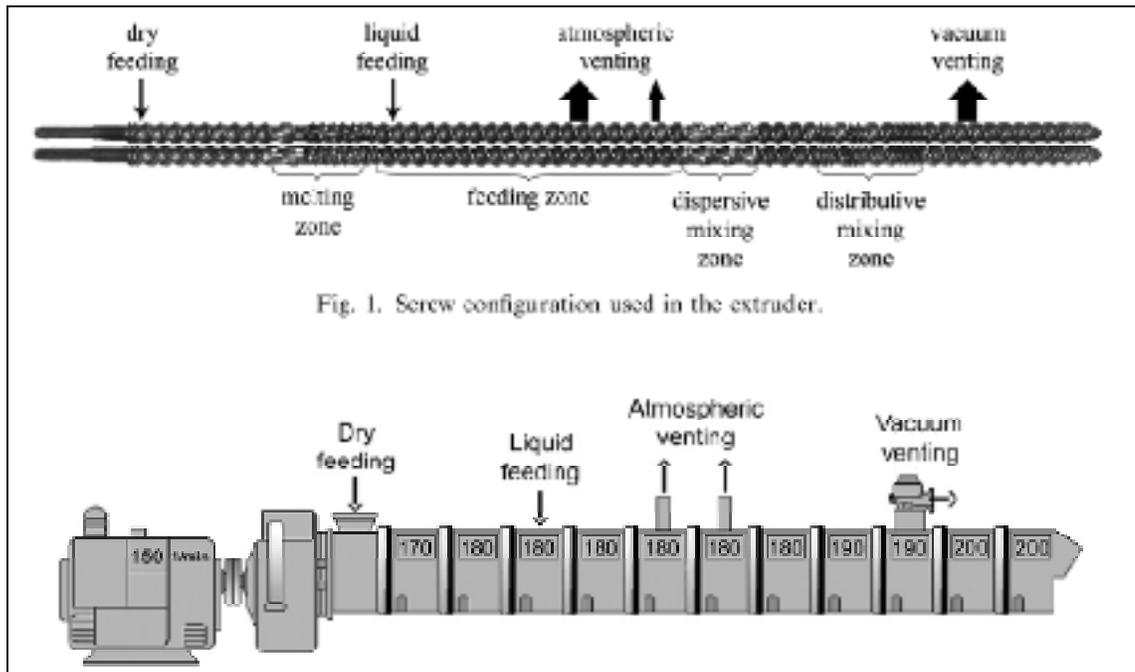


Figure 1.8 Représentation d'une extrudeuse à double vis  
Tirée de Bondeson et Oksman (2007)

On remarque des zones de ventilations et deux zones d'entrées de matière qui rend possible l'ajout de matière, pouvant être liquide, simultanément en contrôlant la concentration de ceux-ci (Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008a).

En prenant soin de permettre à la vapeur d'eau d'évacuer, la matrice maintenant devenue visqueuse contenant les particules passe dans une zone de mélange permettant la dispersion de celles-ci. Le nano composite en fusion passe ensuite par une dernière zone de mélange où les efforts de cisaillement sont augmentés. Dans le but d'éviter la formation de bulles dans la matrice et de retirer toute l'humidité présente dans la matière plastique, le polymère passe finalement par une zone d'aération forcée. Le nano composite est ensuite mis en forme en passant par une matrice de forme, est refroidi et divisé en petites pastilles. Ces pastilles pourront ensuite servir dans divers procédés de mise en forme tels le moulage par injection ou par compression.

Il fût démontré que le temps de résidence ainsi que l'effort de cisaillement sont en relation directe avec le type de microstructure obtenue (M.Mehrabzadeh, M. R. Kamal et V. Mollet, 2003). Comme mentionné précédemment et présenté à la figure 1.3, l'effort de cisaillement permet de délaminer la structure empilée des argiles permettant de former une structure exfoliée. L'image qui suit présente deux types de configuration de vis portée à l'étude afin de prouver l'influence des caractéristiques de chacune.

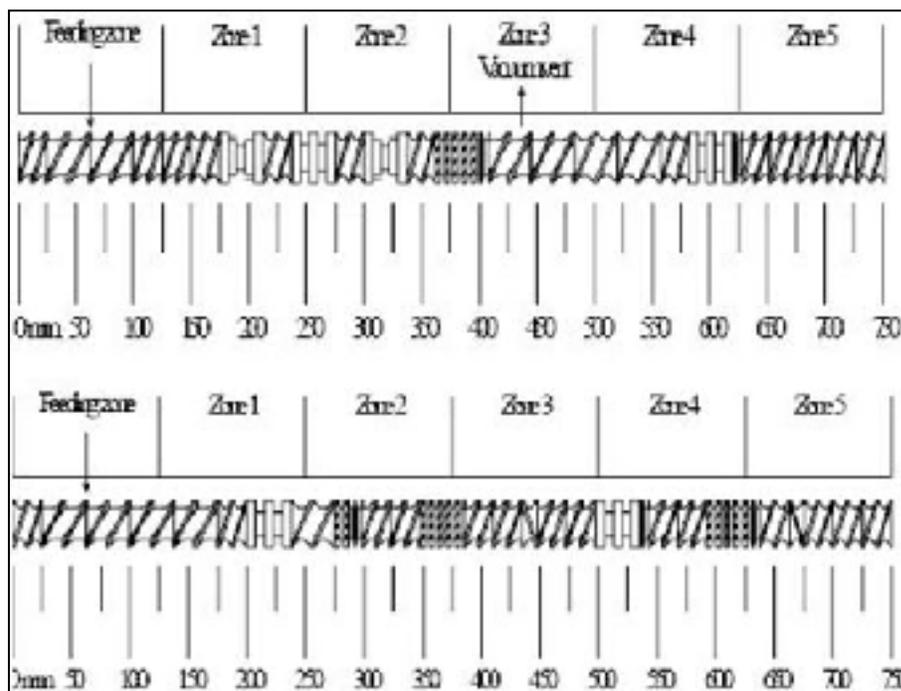


Figure 1.9 Types de configurations des vis dans une extrudeuse corotative  
Tirée de M.Mehrabzadeh, M. R. Kamal et Mollet (2003)

Les auteurs ont reporté que la configuration du bas permet un temps de résidence ainsi qu'un effort de cisaillement plus élevé. Leurs analyses n'ont révélé aucune modification sur la température de fusion et sur le taux de cristallisation.

Puisque l'ajout de renfort change les caractéristiques du polymère, il est nécessaire d'effectuer quelques tests afin de contrôler les paramètres d'extrusion. En effectuant des

analyses permettant de déceler des problèmes dans la matrice thermoplastique, il sera possible d'ajuster la vitesse d'extrusion.

Il est important de mentionner que la mise en forme du NCP/o-MMT réalisée par Stoeffler, Lafleur et Denault présente une base importante à étudier afin de connaître les fondements de la mise en forme du LLDPE. Ils ont préalablement fabriqué un mélange maître à une concentration de 3 :1 à l'aide d'une extrudeuse double vis corotative à 200°C et à une vitesse de rotation de 100 TPM. La concentration fut contrôlée par TGA. Des granules ont été par la suite produites afin de pouvoir diluer aux concentrations désirées la quantité de nano renfort argileux. De la même façon seront préparées les pastilles de LLDPE-g-MA à une concentration de 2% massique. Cette technique assure une compatibilité plus forte entre la matrice et les argiles, car les éléments seront préalablement contrôlés séparément. Les forces polaires générées par l'ajout de MAH pourront être à ce moment plus efficaces.

Il fut même reporté par Ryu qu'il était possible d'obtenir une exfoliation des plaquettes de o-MMT sans avoir recourt à aucun agent chimique additionnel (Ryu et Chang, 2005). Cependant, les auteurs ne mentionnent en aucun temps les propriétés mécaniques obtenues en utilisant leur extrudeur double-vis co-rotatives. Un atout important de cette étude provient de la technique de fabrication qui utilise un dévidoir automatisé permettant de contrôler le débit d'entrée des matières plastiques à l'état solide.

## **1.7 Analyse de la dispersion**

L'analyse de la dispersion des nano particules dans les (NCP) peut s'effectuer à l'aide de plusieurs techniques. Puisque les renforts sont de dimension nanométrique, il est impossible de les observer au microscope optique. L'utilisation d'outils offrant une résolution plus fine doit être choisie.

### 1.7.1 Diffraction des rayons X

Une technique fréquemment utilisée permettant d'analyser à l'échelle nanométrique la présence d'une structure exfoliée et/ou intercalée est utilisée dans la quasi-totalité des références portant sur les nanocomposites à renforts en feuillet. L'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la distance entre les galettes de silice. Cette technique suit les principes définis par l'équation de Bragg tel que présenté ci-dessous :

$$n\lambda = d_{hkl} \sin(\theta) \quad (1.1)$$

$n$  qui est un entier positif représentant l'harmonique se retrouve devant le  $\lambda$  qui correspond la longueur d'onde des rayons incidents.  $\theta$  est l'angle en absys sur le graphique de la DRX présenté plus bas et  $d$  la distance auquel il correspond. Cette équation fut développée dans le but de caractériser les interférences rémanentes des structures cristallines (Moeck, 2004). L'auteur mentionne qu'il est maintenant possible de l'utiliser afin de caractériser de nombreux systèmes possédant un arrangement d'atomes ordonnés. Dans le cas des argiles, la direction des plans permettant d'évaluer la distance interlamellaire ( $hkl$ ) est  $d_{001}$  (Chen et Evans, 2005; Durmus, Kasgoz et Macosko, 2007; Ryu et Chang, 2005; Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008a).

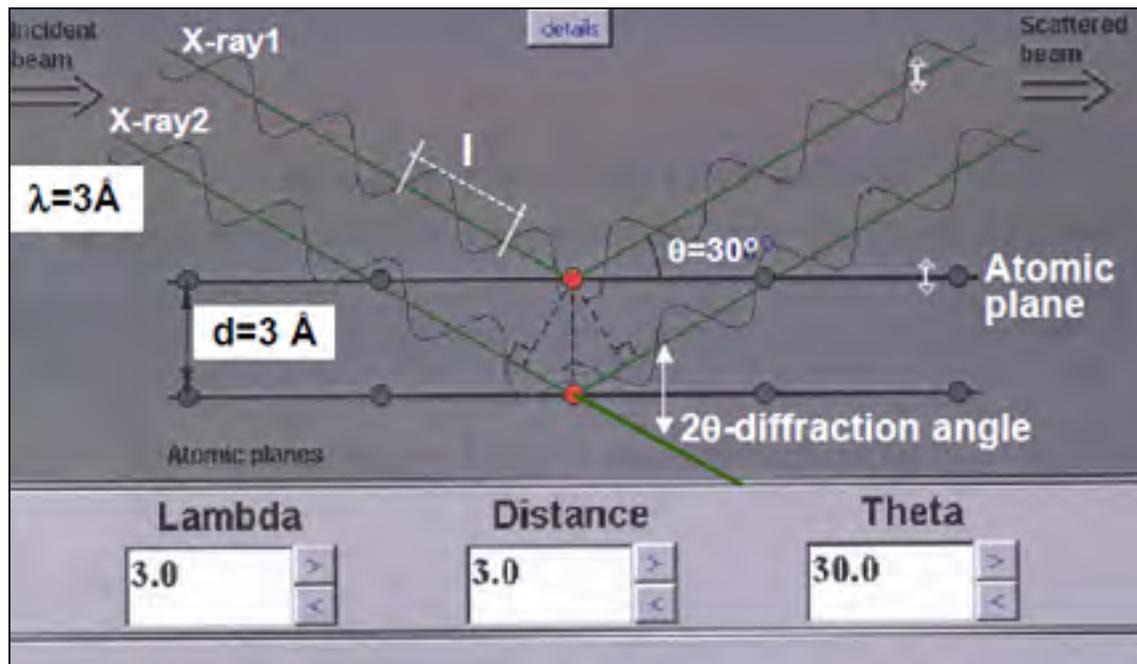


Figure 1.10 Représentation d'une application permettant de visualiser le principe de l'équation de Bragg  
Tirée de Moeck (2004)

Il est possible de remarquer dans la Figure 1.10 que les rayons incidents sont réfléchis et diffractés. C'est alors que la loi de Bragg entre en jeu. En balayant la surface de l'échantillon à une certaine fréquence, le capteur intercepte les interférences constructives et les présente dans un graphique permettant de visualiser l'intensité de celles-ci. Des courbes typiques émanant d'une telle expérimentation sont présentées à la figure 1.12.

Afin de déterminer la position des pics d'intensité de diffraction, le point optimisé est positionné au point de la pleine largeur au demi-maximum d'intensité. Présenté à la figure 1.11, ce point est reconnu dans le domaine comme étant la pleine largeur à demi maximum (PLDM) et est calculé suivant ce descriptif. Cette valeur est liée à la fréquence de diffraction. Plus le nombre d'interférences constructives est élevé, plus le PLDM sera étroit, plus l'intensité sera importante.

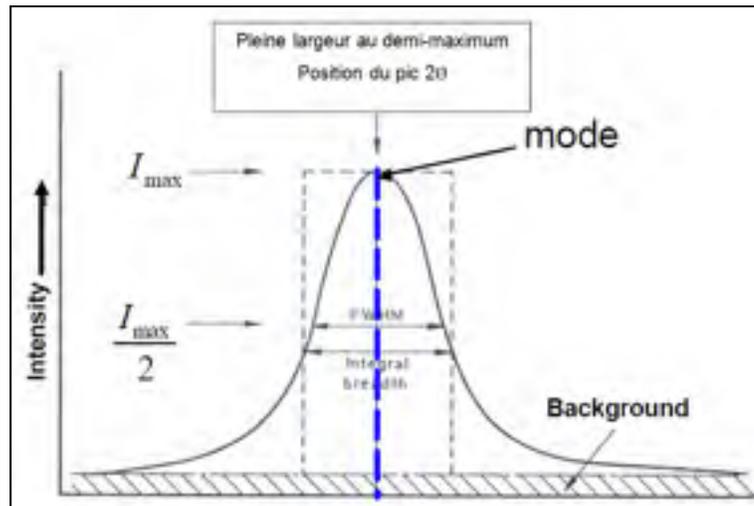


Figure 1.11 Position du pic d'intensité de diffraction  
Modifiée de Moeck (2004)

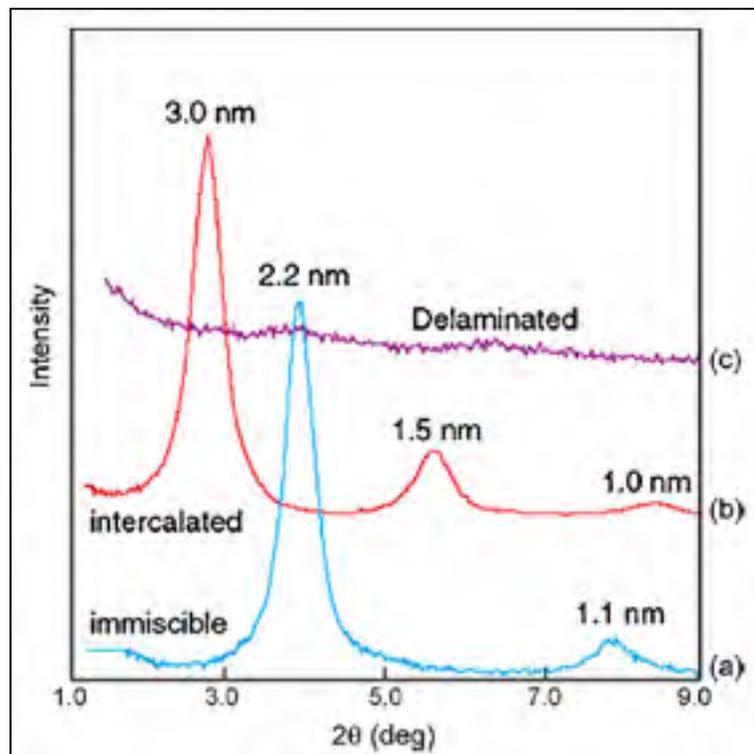


Figure 1.12 Représentation des courbes générées pour l'analyse de la DRX. En a), structure d'un composite conventionnel en feuillet, b) nanocomposite de type intercalé et/ou exfolié et c) structure exfoliée  
Tirée de Beyer (2002)

Beyer, entre autres, rapporte que si l'absence de pic de diffraction est observable, la structure en présence est possiblement signe d'une exfoliation complète. Représentée par la courbe C, elle peut aussi être attribuable à une structure intercalée complètement désordonnée. Les nanocomposites ayant une structure dite intercalée se présentent sous la forme de la courbe b. Selon l'équation de Bragg présentée plus bas, une distance interlamellaire définie comme étant  $d_{001}$  aura une valeur plus importante lorsque le point au PLDM passe vers les plus petits angles. Dans le cas des matrices à polarité faible, les propriétés mécaniques seront plus élevées dans le cas d'une structure plus fortement intercalée (VERMOGEN, 2006). Dans le cas ici présent, l'auteur ne présente pas la signification du second pic présent sur la courbe.

Durmus de son côté mentionne la présence d'une telle caractéristique. Il cible ce deuxième pic comme étant le plan  $d_{002}$ . Son étude porte sur la caractérisation des nanocomposites LLDPE/Argile. Il fait varier le type d'agent compatibilisant ainsi que les concentrations de ceux-ci. Tel que présenté ci-haut, la qualité de la nanostructure était améliorée en fonction de la compatibilité. En déplaçant les deux pics de diffraction vers les plus petits angles, une structure mieux intercalée était présente pour l'ensemble des deux pics.

Les études de Hotta et de Ton-That mentionnent aussi la présence d'un second pic de diffraction à un  $2\theta$  plus élevé. Dénommé dans son cas comme étant une réflexion de la seconde harmonique de l'équation de Bragg (Ton-That *et al.*, 2006), il s'estompe graduellement en fonction de la teneur en agent compatibilisant (Hotta et Paul, 2004; Ton-That *et al.*, 2006).

Malgré les caractéristiques nombreuses pouvant émaner de l'analyse par la DRX, l'utilisation d'une autre technique de caractérisation comme l'analyse au MEB reste cependant nécessaire puisqu'il est important de visualiser la dispersion.

### 1.7.2 Microscopie électronique

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) offre une résolution permettant d'observer des particules de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas présent, les pièces en thermoplastique devront être couvertes par un mélange d'or et de platine afin de permettre aux électrons d'être conduits. Préalablement, Stoeffler, Lafleur et Denault proposent d'attaquer la surface avec une solution de 0.7% de permanganate de potassium et mélanger avec un d'acide ortho phosphorique et sulfurique en concentration 2 :1. Cette attaque permettra de mieux visualiser les nano cristaux de silice. En effectuant l'analyse de la surface de rupture sous azote liquide, il sera possible de déceler les défauts, l'homogénéité du nano composite, la présence d'agrégats ainsi qu'une possible orientation des nano cristaux d'argile. L'inconvénient de l'utilisation de la microscopie électronique provient du fait qu'une infime partie de l'échantillon peut être observée. Il est donc impossible d'obtenir une vue d'ensemble du nano composite (Azizi Samir, Alloin et Dufresne, 2005; VERMOGEN, 2006). Cependant, des logiciels de reconnaissance d'imagerie peuvent être utilisés afin de quantifier les concentrations présentes, mais le plus important, d'évaluer le rapport de forme des structures lamellaires des plaquettes d'argile.

La représentation qui suit présente une série d'imageries à différentes résolutions générée par Mme. Stoeffler lors de son étude sur l'influence de la dispersion des renforts lamellaires argileux.

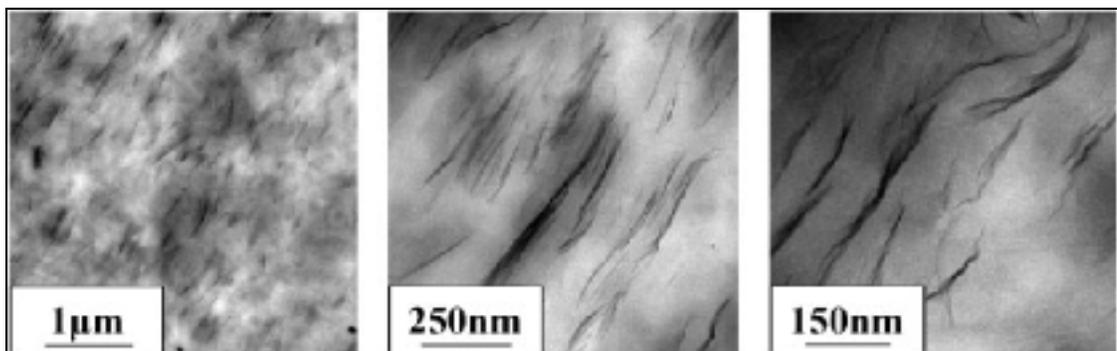


Figure 1.13 Présentation de la nanostructure des composites LLDPE/MMT  
Tirée de Stoeffler, Lafleur et Denault (2008)

Ces images provenant d'un microscope électronique à balayage (MET) permettent d'apprécier la nanostructure des nanocomposites. L'auteure mentionne qu'avec un agent compatibilisant à masse molaire moyenne, l'optimisation entre la diffusion des chaînes de polymère, les efforts de cisaillement ainsi que l'affinité avec la surface des plaquettes d'argile est réalisée. Malgré les amas d'argile regroupés dans le coin supérieur gauche, la dispersion fut caractérisée d'homogène lui conférant ainsi les meilleures propriétés mécaniques.

Vermongen mentionne cependant que l'analyse visuelle à l'échelle nanométrique ne suffit pas. Il confirme qu'il est important de valider les structures présentes à l'échelle micro et macro métrique tout en se basant sur la DRX afin de quantifier l'état d'exfoliation.

### **1.7.3 Micro dureté**

Dans le but de palier au problème précédemment mentionné, un principe très simple permettant une évaluation rapide de la dispersion des nano particules a été développé. Selon Bathias, en effectuant plusieurs relevés de micro dureté Vickers, le module d'élasticité du nano composite peut être évalué. De plus, en étudiant les variations dans le relevé des duretés, la dispersion des nano particules pourra être estimée (Bathias et Wolff, 2005).

## **1.8 Polymérisation**

Le domaine des polymères est encore aujourd'hui un champ de l'ingénierie où les experts en la matière se font rares. En grande majorité, les références présentées dans cette étude ne présente pas les phénomènes intrinsèques aux matières thermoplastiques qui dictent leurs propriétés mécaniques. En effet, la cristallisation semble être mise de côté alors qu'elle devrait susciter un intérêt particulier.

Afin de faire l'analogie avec les métaux, les thermoplastiques cristallins et semi-cristallins, ont eux aussi une texture cristalline. Il ne s'agit pas de véritables cristaux, mais plutôt de cristallites. Lorsque le thermoplastique en question refroidit, des nucléus (équivalent du germe) se forment et agissent à titre de site de formation pour la croissance des dits cristallites. Dans les polymères semi-cristallins, une structure hybride se forme. Constituées de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires, les zones cristallines sont de type empilé à la manière d'une lasagne. Cette structure très stable possède des propriétés mécaniques élevées alors que les zones dites amorphes possèdent des chaînes distribuées aléatoirement dans l'espace. La structure de type sphérolite formé par ces cristallites est présentée à la figure suivante. Elle s'apparente aux nanocomposites puisqu'elle possède un rapport de longueur pouvant atteindre 1000 (Vermogen *et al.*, 2008).

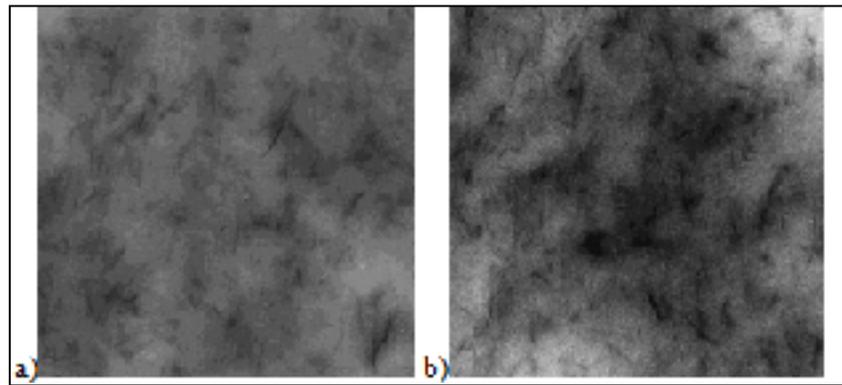


Figure 1.14 Dispersion des plaquettes d'argile intercalée/exfoliée a) à l'intérieur des sphérolites et b) dans la zone amorphe  
Tirée de Maiti *et al.* (2002)

Basé sur les images réalisées par un MET, M. Maiti rapporte que les chaînes de PP diffusent entre les plaquettes d'argile et que si elles en ont suffisamment le temps, elles cristalliseront augmentant ainsi la distance  $d_{001}$ . En accord avec les travaux de Thon-Tat, il mentionne qu'une majorité des particules argileuses semblent être repoussées hors des sphérolites. Cette observation révèle donc que l'ajout d'argile aux matrices semi-cristallines augmente ainsi les propriétés mécaniques des zones amorphes des nanocomposites (Ton-That *et al.*, 2006).

Il fut reporté que la nucléation était augmentée par une exfoliation plus complète. Tel que présenté plus bas, chaque plaquette d'argile agit à titre de site de nucléation (Maiti *et al.*, 2002).

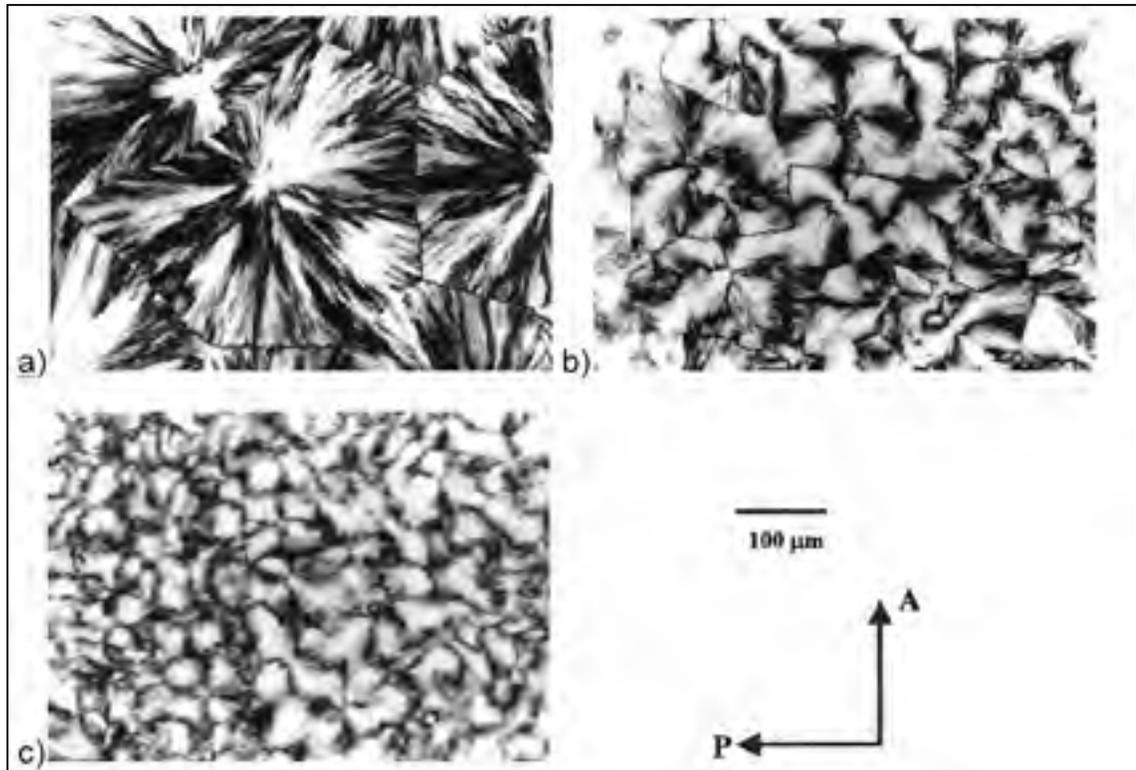


Figure 1.15 Microscopie optique de spécimen cristallisé : a) PP pure, b) PP compatibilisé au Maléique Anhydride et c) nanocomposite PP-MA/ adapté de argile  
Tirée de Maiti et al. (2002)

Les auteurs ayant travaillé à caractériser ce phénomène s'entendent pour dire que plus le taux de nucléation est élevé, plus il génère une structure cristalline faible. Parmi les facteurs permettant d'obtenir cette structure, le temps est le facteur majeur. En cristallisant rapidement, les cristallites n'ont pas suffisamment le temps de se former générant ainsi une structure plus amorphe à taux de nucléus élevé.

## 1.9 Détermination des propriétés

Il est important d'acquérir des connaissances en fabrication. Sans les outils développés afin de visualiser les renforts invisibles, il est impossible d'espérer un jour la commercialisation des nano composites thermoplastiques à nano renforts. Ces outils permettent entre autres de déterminer les distances entre les galeries de silice, de visualiser à l'échelle nanométrique la répartition des renforts et de déterminer les propriétés mécaniques.

Les analyses du taux de cristallisation ainsi que du point de fusion sont réalisées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). L'ajout de MMT à faible concentration n'a aucun effet sur ces attributs. Cependant, la taille des cristaux formés par les chaînes de polymère a été diminuée (M.Mehrabzadeh, M. R. Kamal et V. Mollet, 2003; Pavlidou et Papaspyrides, 2008). L'analyse d'un film sous lumière polarisée de la figure 1.15 a permis cette analyse.

Les mécanismes qui dictent la rupture des nanocomposites ne sortent pas des limites déjà prédéfinies par nos pairs. En effet, les mécanismes causant la rupture des composites standard sont les même que ceux causant la défaillance des échantillons de traction qui nous intéressent. Renner mentionne à quelques reprises dans son étude sur les mécanismes de la micromécanique qui génère les déformations des nanocomposites de Polyamide(PA)/argile. En ayant effectué préalablement des analyses de tension de surface sur ces argiles, il cible les interactions à la surface entre les argiles et la matrice thermoplastique comme étant la pierre angulaire des propriétés mécaniques de ces nanocomposites (Renner *et al.*, 2007). En se déformant, si l'adhésion à la surface des plaquettes d'argile n'est pas suffisante, des micros vides se formeront et agiront à titre de sites d'amorce de fissure (Phang *et al.*, 2005). Présenté à la figure 1.16, ce phénomène est d'autant plus important lorsque l'intercalation n'est pas suffisamment importante. En effet, il note une diminution de la ténacité et de la déformation à la rupture en fonction des concentrations en argile plus importante. La formation des micros vides causés lors de l'élongation présentée dans la figure représente le point de base dans la rupture des NCP (Stoeffler *et al.*, 2011)

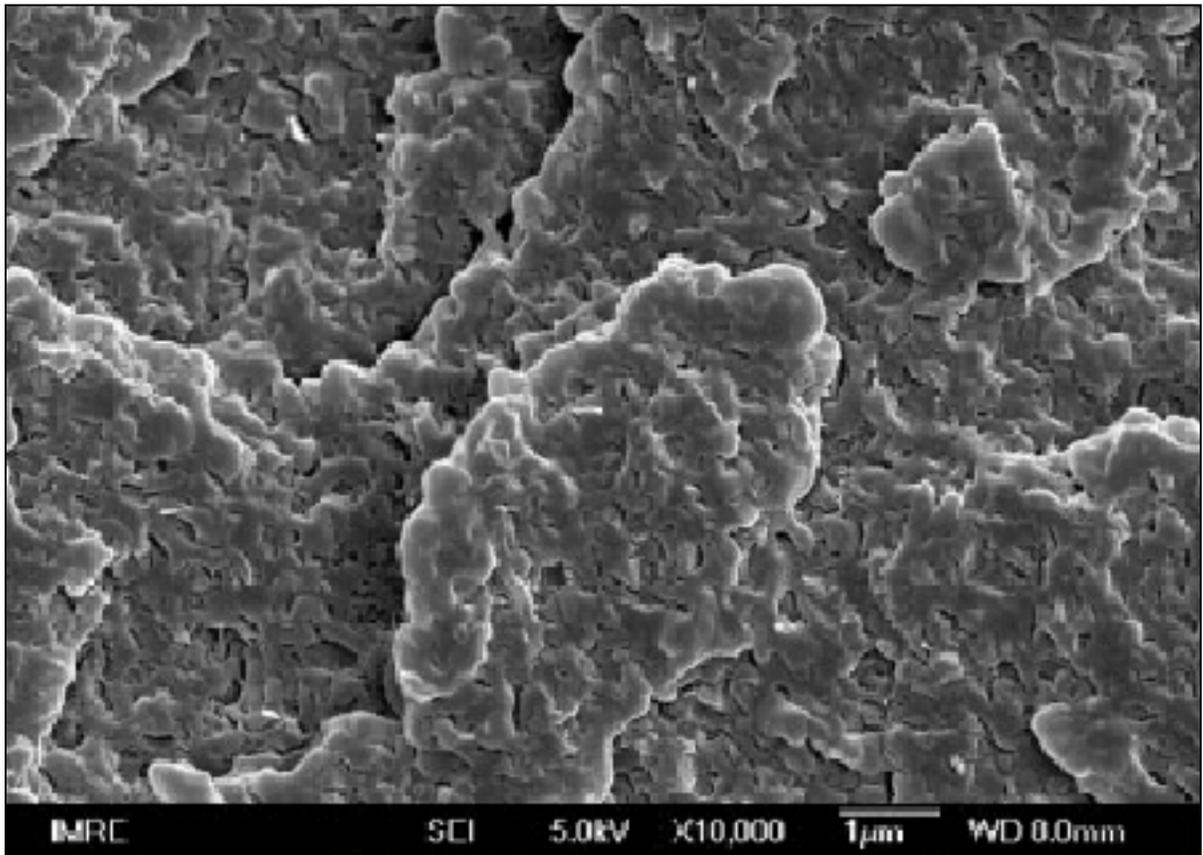


Figure 1.16 Présentation de la surface de rupture du PA12  
Tirée de Phang et al. (2005)

Dans le domaine des composites, tous s'entendent sur le fait que les propriétés mécaniques stupéfiantes de ces matériaux proviennent du rapport de longueur élevé des renforts. Il est d'autant plus important à l'échelle nanométrique puisqu'il peut atteindre, tel que mentionné précédemment, plusieurs centaines. Dans le cas des renforts en feuillets comme l'argile, l'exfoliation de celles-ci permet d'augmenter ce rapport.

Dans le but de valider une telle influence, il fut développé par M. Fornes et Paul une théorie basée sur la théorie des mélanges présentés ci-bas. Cette approche analytique permet de

déterminer l'influence qu'aura une structure complètement exfoliée sur le module élastique des plaquettes d'argile.

$$E_{\text{empilements}} = v_{\text{argile}} * E_{\text{argile}} + v_{\text{interlamellaire}} * E_{\text{polymère}} \quad (1.2)$$

Où

$$v_{\text{interlamellaire}} = [(n - 1) * (d_{001} - t_{\text{plaquette}})] / [d_{001}(n - 1) + t_{\text{plaquette}}] \quad (1.3)$$

$E_{\text{empilements}}$  correspond au module élastique de l'empilement,  $E_{\text{argile}}$  est celui d'une plaquette et  $E_{\text{polymère}}$  le module de la matrice occupant l'espace entre l'interstice des plaquettes.  $v_{\text{argile}}$  correspond à la fraction volumique en argile et  $v_{\text{interlamellaire}}$  à celle de l'interstice entre les plaquettes.  $d_{001}$  est la valeur expérimentale déterminé par la DRX,  $t$  l'épaisseur d'une plaquette et  $n$  le nombre de plaquettes par empilement intercalé. La figure suivante présente la variation de la valeur du module élastique des empilements en fonction du nombre de plaquettes d'argile directement lié au rapport de longueur.

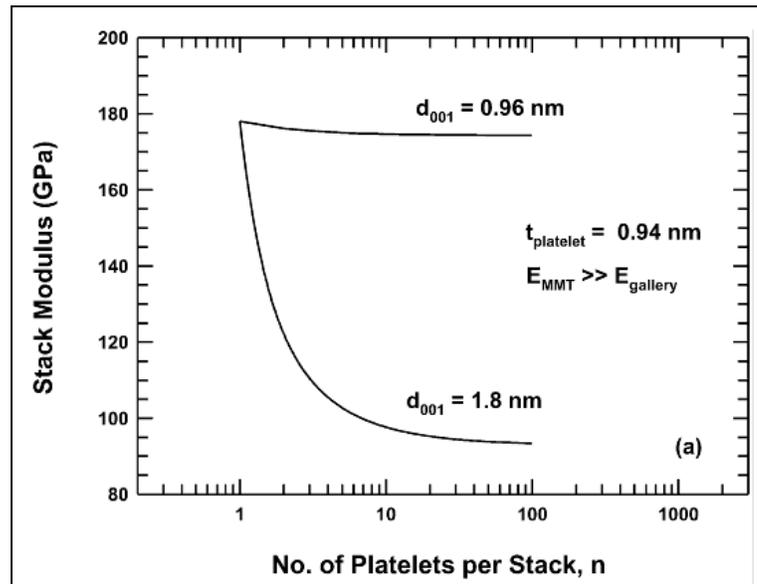


Figure 1.17 Variation du module élastique analytique d'une structure variant d'intercalé jusqu'à la complète exfoliation  
Tirée de Fornes et Paul (2003)

L'auteur mentionne une bonne fiabilité de la courbe présentée ci-haut pour le  $d_{001}$  lorsque comparé à ses expérimentations sur le nylon 6. Il confirme théoriquement et expérimentalement le potentiel important qu'a une structure complètement exfoliée dû au rapport de longueur très élevé dans le cas de la plaquette à cet état.

Il serait maintenant intéressant d'aborder le comportement de la matrice polyoléfine semi-cristalline lorsque celle-ci est soumise à une charge axiale. L'ouvrage publié dans les années 80 par M. Daniels permet de bien comprendre la mécanique derrière les polymères. La figure 18 démontre l'évolution du polymère semi-cristallin lorsque celui-ci subit un test de traction.

Dès les premières charges, les chaînes amorphes et cristallines, de par les sphérulites, répondent en allongeant élastiquement celles-ci. Au sein de la structure amorphe pour le polyéthylène, l'angle que fait chaque monomère entre eux est modifié et peut passer de  $110^\circ$  à  $120^\circ$  permettant une déformation élastique. Du côté de la structure cristalline, les cristallites s'orientent parallèlement à la charge et augmentent la distance de liaisons covalentes qui les

composent. Vient ensuite, le premier signe de déformation permanente. Les sphérulites, présentées à la figure 1.16 a), vont s'ovaliser sous le chargement. Ainsi, les lamelles cristallines s'orienteront parallèlement à l'axe de la charge. Ensuite elles perdront leurs structures stables afin d'aligner les chaînes dans l'axe qui lui confère une résistance optimale. Par la suite, l'ensemble des chaînes amorphes vont continuer à s'allonger et de s'orienter en ne générant pratiquement aucune contrainte additionnelle. Finalement, une hausse de la contrainte est observable due à la cristallisation dite spontanée (Vermogen *et al.*, 2008) présentée à la section f et g de la courbe ci-bas. L'ensemble des lamelles cristallines des sphérulites ainsi que des chaînes amorphes sont enlignées en une structure stable qui résistera beaucoup mieux au chargement.

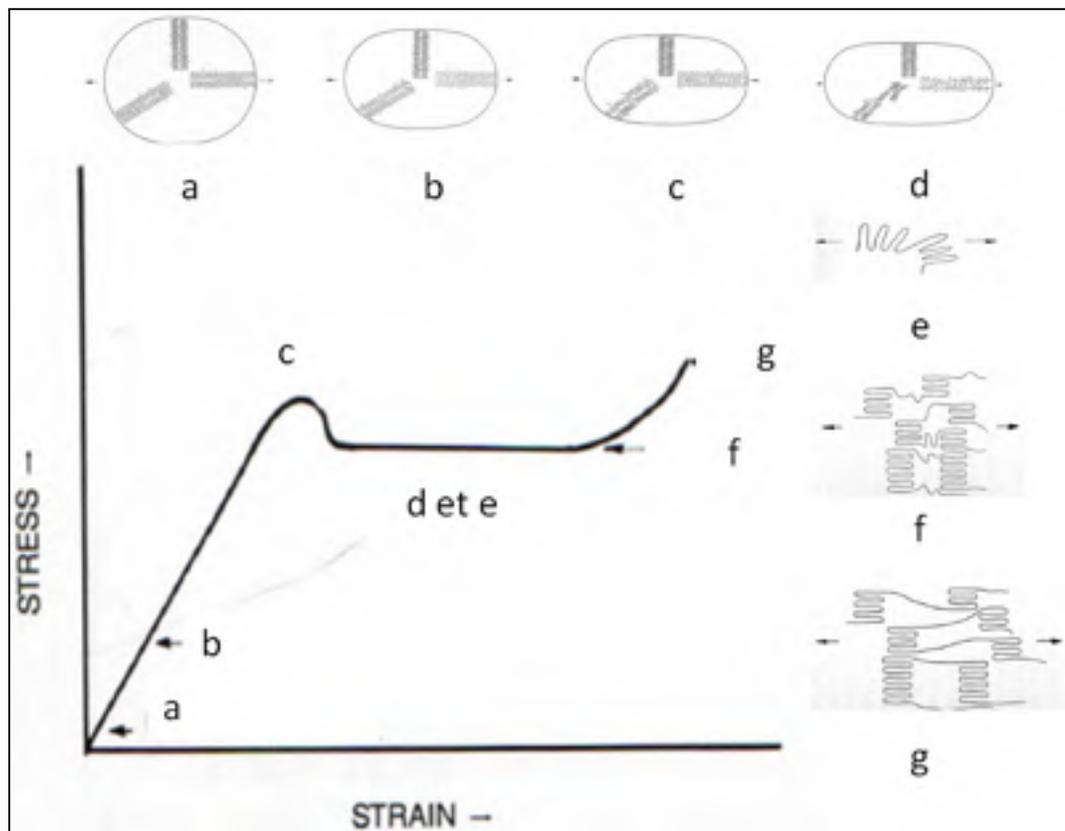


Figure 1.18 Représentation de l'évolution de la microstructure des polymères semi-cristallins en fonction de la courbe contrainte-déformation  
Tirée de Daniels (1989)

### **1.9.1 Résultats comparatifs**

L'ensemble des tableaux qui suivent présente les résultats obtenus par quelques chercheurs œuvrant dans le domaine des nanocomposites à renforts en feuillets. De plus, le type de matrice utilisée dans tous les cas est de type thermoplastique polyoléfine (TPO).

Tableau 1.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites PP/argile  
Tiré de Hong et al. (2005)

Code d'échantillon	PP [%masse]	PPgMA [%masse]	Argile [%masse]	Contrainte à la rupture ( $\sigma_u$ )	Élongation à la rupture ( $\epsilon$ )	Module élastique (E)	Contrainte à l'écoulement ( $\sigma_y$ )
RTPO (pur)	100	0	0	46,0	20,6	1390	5,1
RTPO NC3	88	9	3	71,2	16,6	980	6,5
RTPO NC5	80	15	5	78,3	16,8	859	8,1
RTPO NC10	60	30	10	251,0	16,6	437	14,2

Tableau 1.2 Présentation des résultats de M. Peltola pour des nanocomposites PP/argile  
Tiré de Peltola et al. (2006)

Code d'échantillon	Contrainte à la rupture ( $\sigma_u$ )	Élongation à la rupture (%)	Module élastique (E)
PP	32 (0.31)	10 (0.34)	1450 (40.19)
PP [200]	34 (0.54)	10 (0.20)	1600 (80.82)
PP [500]	34 (0.18)	10 (0.14)	1600 (118.37)
PP [1000]	34 (0.41)	10 (0.17)	1650 (77.85)
PP + PPgMA [200]	30 (0.11)	10 (0.46)	1300 (135.09)
PP + PPgMA [500]	29 (0.19)	11 (0.13)	1350 (109.89)
PP + PPgMA [1000]	29 (0.37)	11 (0.30)	1400 (89.09)
PP + Clay5 + PPgMA [200]	32 (0.18)	8 (0.18)	1800 (104.72)
PP + Clay5 + PPgMA [500]	31 (0.20)	7 (0.27)	1800 (201.83)
PP+ Clay5 + PPgMA [1000]	31 (0.43)	7 (0.16)	1800 (83.42)

Tableau 1.3 Résultats des tests de traction sous diverses formulations (argile/agent couplant) pour les nanocomposites ayant une matrice de LLDPE.  
Tiré de Stoeffler, Lafleur et Denault a (2008)

Code d'échantillon	Module élastique (E)	Contrainte à la rupture ( $\sigma$ )	Élongation à la rupture $\epsilon$ (%)
M	262 ± 6	9.7 ± 0.01	451 ± 4
PNC2(M)	284 ± 6	9.9 ± 0.01	575 ± 43
PNC4(M)	328 ± 14	10.1 ± 0.01	909 ± 4
PNC6(M)	360 ± 21	10.3 ± 0.01	< 911
REF2(C1)	267 ± 6	9.9 ± 0.01	438 ± 4
PNC2(C1)	315 ± 6	10.5 ± 0.01	506 ± 8
REF4(C1)	258 ± 6	9.7 ± 0.01	461 ± 2
PNC4(C1)	341 ± 17	11.0 ± 0.01	536 ± 19
REF6(C1)	252 ± 9	9.6 ± 0.01	475 ± 12
PNC6(C1)	407 ± 19	11.6 ± 0.01	604 ± 45
REF2(C2)	275 ± 4	10.1 ± 0.01	452 ± 7
PNC2(C2)	341 ± 16	11.0 ± 0.03	763 ± 121
REF4(C2)	281 ± 11	10.0 ± 0.01	462 ± 7
PNC4(C2)	404 ± 13	11.6 ± 0.01	< 911
REF6(C2)	281 ± 11	10.0 ± 0.01	462 ± 7
PNC6(C2)	517 ± 14	12.5 ± 0.02	< 911
REF2(C3)	263 ± 3	10.0 ± 0.01	451 ± 12
PNC2(C3)	325 ± 19	10.9 ± 0.01	499 ± 4
REF4(C3)	271 ± 5	10.1 ± 0.01	459 ± 5
PNC4(C3)	367 ± 14	11.8 ± 0.01	535 ± 22
REF6(C3)	271 ± 6	10.3 ± 0.01	442 ± 4
PNC6(C3)	443 ± 20	12.8 ± 0.01	701 ± 22

### 1.10 Autres propriétés

Ne faisant pas partie des limites de la présente étude, il est important de noter que l'ajout d'argile au plastique permet d'augmenter les propriétés anti feux ainsi que la perméabilité face au gaz (Pavlidou et Papaspyrides, 2008; Samyn et al., 2008; Smart et al., 2008).

## 1.11 CONCLUSION

En somme, avec la venue des nano technologies gonflées par les investissements massifs, les recherches dans ce domaine sont abondantes. Il est important d'effectuer une revue de littérature ciblant les domaines pertinents. Le présent projet traite des nano composites argileux sous l'angle du problème de la dispersion démontré par les propriétés mécaniques.

Poussé par le désir de développer des NCP respectueux de l'environnement, les nano composites à renfort de o-MMT ont un avenir prometteur puisque l'argile est une matière abondante, naturelle et non nocive pour l'environnement. Avec l'ajout d'une faible masse dans la matrice non polaire, il est possible, en théorie, d'obtenir des effets significatifs sur les propriétés mécaniques des nano composites argileux. En effet, les études ont prouvé que sans une structure complètement ou presque totalement exfoliée, il était difficile d'obtenir des caractéristiques intéressantes du point de vue mécanique, car cette caractéristique confère un rapport de longueur élevé aux nano renforts.

Finalement, avec les traitements maintenant rendus disponible afin de rendre hydrophobe la surface des plaquettes d'argiles, il est maintenant possible de permettre une distribution homogène et dépourvue d'agrégats dans une matrice thermoplastique non polaire. De plus, l'ajout d'agent de comptabilisation permet de rendre la matrice un peu plus polaire et ainsi d'augmenter l'interaction entre la matrice polyoléfinique et les galettes de montmorillonite modifiée.

En jumelant le procédé de mise en forme par extrusion double-vis optimisée en fonction du temps de résidence et des forces de cisaillement avec des méthodes de contrôle telles l'analyse par MEB, par DSC, par DRX et par micro dureté Vickers, la production de NCP/argile est maintenant possible.

Dans certains cas, en comparant le matériau d'origine avec le nano composite, la contrainte à la rupture de ce dernier fut augmenté de 25% alors que la rigidité fut augmentée de 84%. Cependant, de nombreux défis, tel l'exfoliation complète, devront être relevés par les chercheurs, et ce, de façon constante afin que cette technologie puisse être employée à l'échelle industrielle.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

#### 2.1 Constituants

Dans la présente section, nous aborderons le thème de la fabrication des échantillons de nanocomposites. Dans le domaine de la recherche sur ce type de matériaux, une question s'avère sans réponse. Il est question du danger relié à la manipulation des nano particules. La recommandation en vigueur est de tenter d'éviter tout contact avec les particules.

Le choix de particules d'argile pré mélangées au polymère s'est avéré un choix sécuritaire et efficace. Un mélange maître nanoMax®LLDPE provenant de la compagnie NanoCore a été utilisé à titre de renfort. Présenté à la Figure 2.1, il est composé à 50% massique d'argile de type Montmorillonite (MMT) organo-modifié dit (O-MMT) ayant un taux d'échange cationique de 145 milliéquivalent par 100 grammes (meq/100). Dans le but de faciliter la diffusion des chaînes de polymères entre les galeries, les surfaces ont subi un traitement de surface alkyle omnium.



Figure 2.1 Mélange maître fourni par la compagnie NanoCore

Côté matrice, deux polymères commerciaux de type polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE), représenté à la Figure 2.2, ont été fournis par la compagnie NovaChemicals. Le FPs117 ainsi que le FPR017 agissent à titre de matrice dans le composite. Ils sont tous deux des thermoplastiques de type polyoléfine et servent d'agent diluant au mélange maître. Ces LLDPE appartiennent à la famille des polyoléfines et possèdent respectivement des indices de fluidité dit (MFI) de 1 g/10min et de 0.65 g/10min, une masse volumique de 0.917 g/cm<sup>3</sup>, une température de mise en forme à l'état fondu de 180 °C et une température de dégradation se situant à 200 °C.



Figure 2.2 Pastilles de LLDPE fourni par NovaChemicals

Dans le but de tenter d'optimiser la dispersion et l'intercalation, un agent couplant sera utilisé. Sa teneur en greffon d'anhydride maléique (g-MA) est très élevée et sa matrice est constituée copolymère aléatoire d'éthylène. Le M603 dit Fusabond® de la compagnie DuPont possède les propriétés de mise en forme suivante : MFI de 25 g/10min, une masse volumique de 0.94 g/cm<sup>3</sup> et une température de dégradation de 260 °C. Il est important de justifier que le choix de ce type d'agent compatibilisant a été déterminé en fonction des développements futurs qui porteront sur le développement d'un composite hybride LLDPE (pur ou recyclé)/Bois/Argile. Le Fusabond®, présenté à la Figure 2.3 permettrait l'utilisation d'un seul et unique agent compatibilisant pour l'ensemble des études en cours et à venir.



Figure 2.3 Pastilles d'agent compatibilisant M603 fournies par DuPont

## **2.2 Mis en forme**

Tel que présenté précédemment, l'un des défis de taille relevant de production à l'état fondu de nano composites à matrice polyoléfiniques réside dans la fabrication en elle-même. Révélé comme étant optimal en ce qui a trait aux efforts de cisaillement en fonction du temps de résidence, l'extrudeur de type double vis co-rotative est tout à propos.

### **2.2.1 Étapes préparatoires**

Tous les composants ont été dans un premier temps disposés dans une étuveuse à une température de 40°C durant 48 heures. Par la suite, ils ont été pesés mélangés pour une durée de deux minutes dans un récipient muni d'un couvercle.

### **2.2.2 Mélange dynamique par Extrusion**

Le mélange des composants est ensuite réalisée à l'aide d'un extrudeur à double vis co-rotatives de la compagnie Haake. Présenté à la figure suivante, l'extrudeur est muni d'un contrôleur permettant de varier les vitesses d'extrusion ainsi que les différentes zones de température. Le Polylab Rehomex OS est aussi muni de capteurs et jauges permettant de conserver en mémoire les données enregistrées lors du mélange tels la vitesse de rotation, le couple de l'extrudeur ainsi que la pression interne à l'entrée de la matrice d'extrusion.

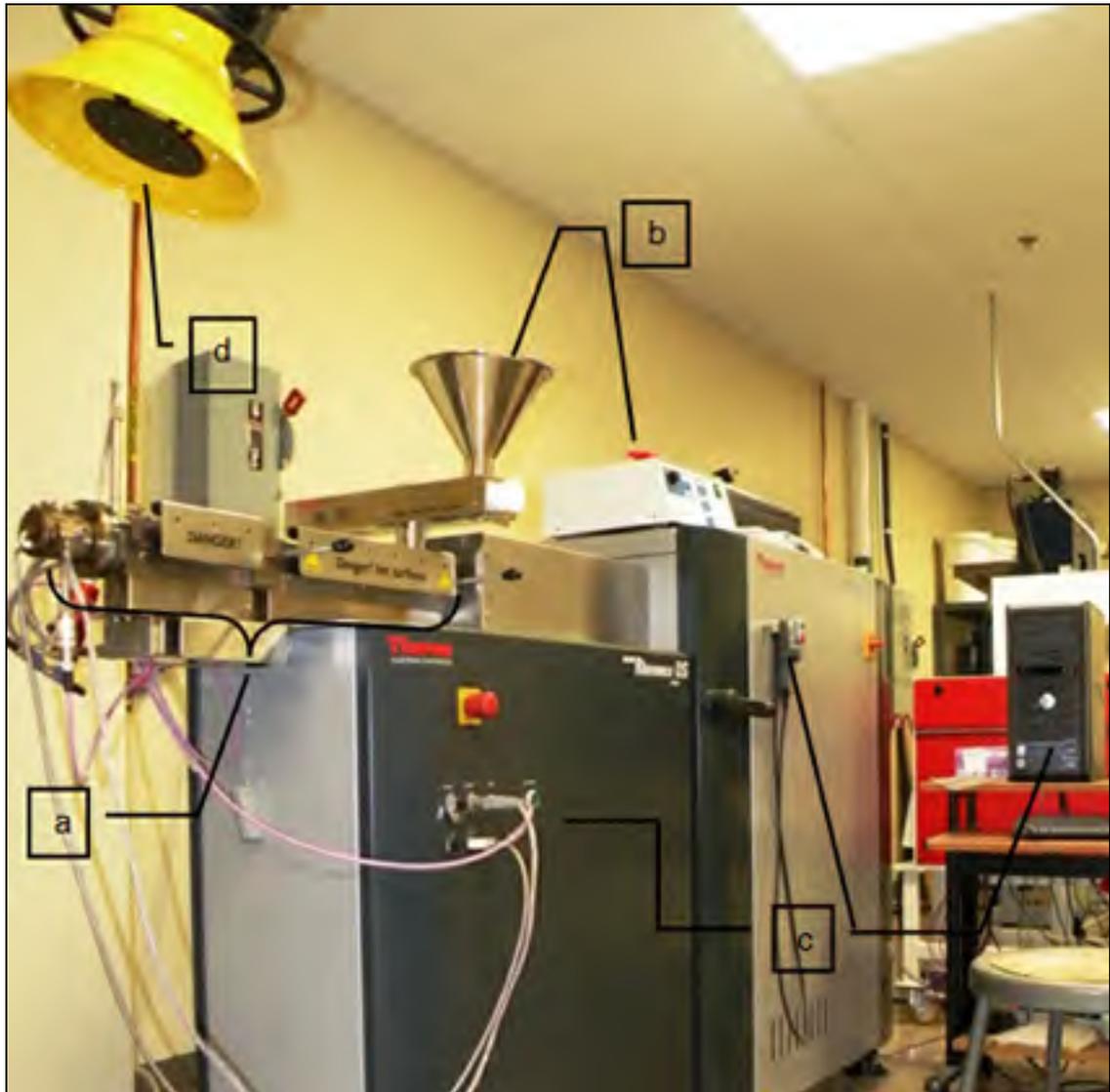


Figure 2.4 Photo représentant les installations de production a) extrudeur à double vis co-rotatives, b) dévidoir externe à contrôle variable, c) Système de contrôle

Il est important de mentionner les caractéristiques mécaniques de l'extrudeur modèle PTW16, car différentes configurations peuvent être assemblées sur celui-ci. Avec une zone d'extrusion ayant un rapport de longueur de 40 pour des diamètres de vis de 16 mm, trois zones de mélange offrant chacune une augmentation des forces de cisaillement, cet extrudeur devrait être en mesure d'offrir la possibilité de produire des nano composites bien dispersés.

Présenté à la Figure 2.4 en b, le dévidoir à contrôle externe permettra d'étudier l'effet de la variation du débit d'entrée de l'extrudeur. De plus, il permettra de conserver un couple constant lorsque les vitesses d'extrusion sont variées. Toujours dans le but de minimiser les contacts possibles avec les particules, une hotte représentée en d fût utilisée.

Ce paramètre ne sera pas le seul à être étudié. Tel que mentionné précédemment, cette étude se concentre sur les effets qu'auront les paramètres de fabrication sur les propriétés mécaniques. L'ensemble des variables étudiées est présenté au tableau qui suit.

Tableau 2.1 Paramètres de mélange et de fabrication des nanocomposites (LLDPE/nano argile) à l'étude dans le présent document

Plaque de compression	Paramètres étudiés	Passes d'extrusion	Vitesse de rotation [TPM]	Débit d'entrée [kg/hr]	Température [°C]	M603 [wt%]	Argile [wt%]	Indice de Fluidité de la matrice [g/10min]	Pression de consolidation [Mpa]	Taux de refroidissement [°C/min]
1	Débit d'entrée	1	150	0,8	180	0	3	1	4	10
2		1	150	1,2	180	0	3	1	4	10
3		1	150	1,6	180	0	3	1	4	10
4	Teneur en agent couplant/ + température	1	150	1,2	180	2	3	1	4	10
5		1	150	1,2	180	5	3	1	4	10
6		1	150	1,2	180	10	3	1	4	10
7		1	150	1,2	170	0	3	1	4	10
8		1	150	1,2	170	2	3	1	4	10
9		1	150	1,2	170	5	3	1	4	10
10		1	150	1,2	170	10	3	1	4	10
11	Vitesse d'extrusion	1	75	0,8	170	2	3	1	4	10
12		1	300	1,6	170	2	3	1	4	10
13	Teneur en argile	1	150	1,2	180	2	8	1	4	10
14		1	150	1,2	180	2	12	1	4	10
15		1	150	1,2	180	2	16	1	4	10
16	2 <sup>e</sup> passes d'extrusion	2	150	1,2	180	2	8	1	4	10
17	Masse molaire	1	150	1,2	180	0	0	1	4	10
18		1	150	1,2	180	0	0	0,65	4	10
19		1	150	1,2	180	2	3	0,65	4	10
20	Taux de refroidissement	1	150	1,2	180	2	3	1	4	15
21	Pression de consolidation	1	150	1,2	180	2	3	1	5	10
22	Agent couplant/teneur en argile	1	150	1,2	170	5	8	1	4	10

En jouant sur le débit d'entrée, la vitesse de rotation des vis, la température, le nombre de passes par l'extrudeur, la concentration d'agent compatibilisant et la concentration d'argile, l'étude des propriétés en tension du nanocomposite LLDPE/nano argile sera effectué. Afin de tirer des conclusions sur l'effet de ces paramètres sur les propriétés, un thermo plastique pur sans aucun agent ajouté sera caractérisé. Il sera extrudé sous les conditions suivantes : nombre de passe = 1; rotation des vis = 150 TPM; débit d'entrée = 1.2 Kg/h; température de l'extrudeur = 180°C.

Le débit d'entrée a été déterminé à partir des pastilles de polyéthylène pur. En mesurant la masse recueillie pour différentes vitesses de rotation de dévidoir, le calcul du débit d'entrée en kilogramme par heure de polymère a été possible.

Enfin, quelques paramètres supplémentaires ont été testés afin de tenter d'apporter des explications supplémentaires. Ils sont présentés dans le tableau qui suit :

Tableau 2.2 Expérimentations exploratrices reliées aux propriétés microscopiques des polymères

Effets	MFI g/10min	Taux de refroidissement °C/min	Pression de consolidation Mpa
Effet de l'indice de fluidité (Melt Flow Index (MFI))	1		
	1		
	0,65		
	0,65		
Effet du taux de refroidissement		15,0	
		10,0	
Effect de la pression de consolidation			4,0
			5,0

L'ensemble de ces expérimentations permettra de vérifier la sensibilité sur les propriétés mécaniques. L'indice de fluidité des polymères, le taux de refroidissement et la pression de consolidation des échantillons de type IV lors de leur mise en forme par compression ont été ciblés comme étant susceptibles de faire varier la microstructure des nanocomposites.

### 2.2.3 Mise en forme

Une fois que ceux-ci ont été produits, des échantillons de traction seront fabriqués et analysés dans la section suivante. Une étape intermédiaire doit cependant être accomplie afin d'être en mesure de produire les coupons de traction. À l'état extrudé, le cordon de quelque mm de

diamètre doit être transformé afin de pouvoir être mis en forme de la façon la plus uniforme possible.

Tel que présenté à la figure 2.5, à sa sortie de l'extrudeur, le cordon est pris en charge par un tapis roulant refroidissant puis dirigé vers un couteau rotatifs permettant de produire des pastilles pouvant être utilisées plus tard dans le processus de mise en forme.

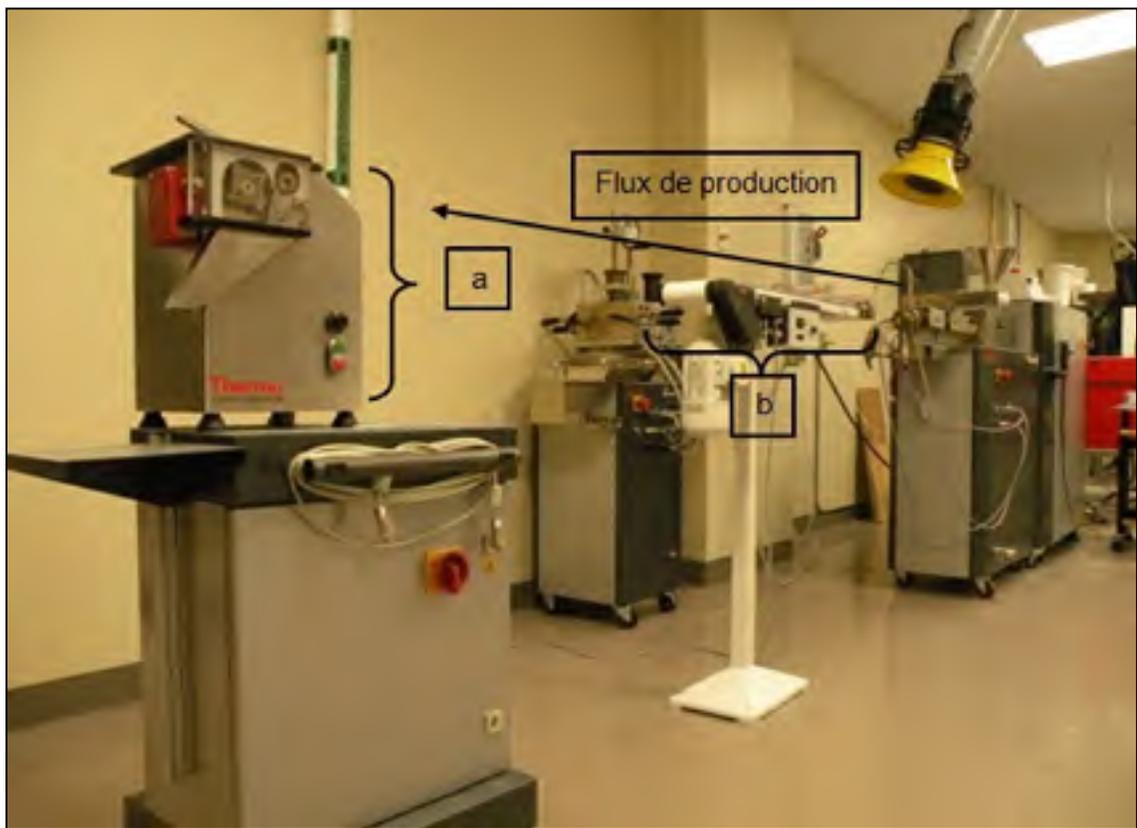


Figure 2.5 Processus de production de pastilles de nano composites. Le processus passant de droite à gauche par le tapis de refroidissement(a) et par le couteau rotatif(b)

En fonction des divers temps de résidence dictés par la vitesse de rotation de l'extrudeur et le débit d'entrée, la vitesse du tapis de refroidissement est ajustée afin d'obtenir un débit quasi constant vers le couteau rotatif. Celui-ci contenant des rouleaux d'entraînement, des pastilles cylindriques à diamètre variable d'environ un demi-centimètre de longueur sont produites et

recueillies. Présentées à la figure 2.6, elles seront mises en forme selon la technique présentée ci-bas.



Figure 2.6 Pastilles de nano composites à la sortie du couteau rotatif

L'étape qui suit semble relativement simple, mais demeure importante. La production d'échantillons de traction normalisés doit être effectuée à de nombreuses reprises sous des conditions de pression et de flux de température les plus constants possibles. Présenté plus bas, un moule conçu pour cette étude a été fabriqué.

À l'aide de la presse hydraulique chauffante, les contrôleurs de températures présentés en a) permettent d'obtenir des courbes de chauffe et de refroidissement quasi constantes.

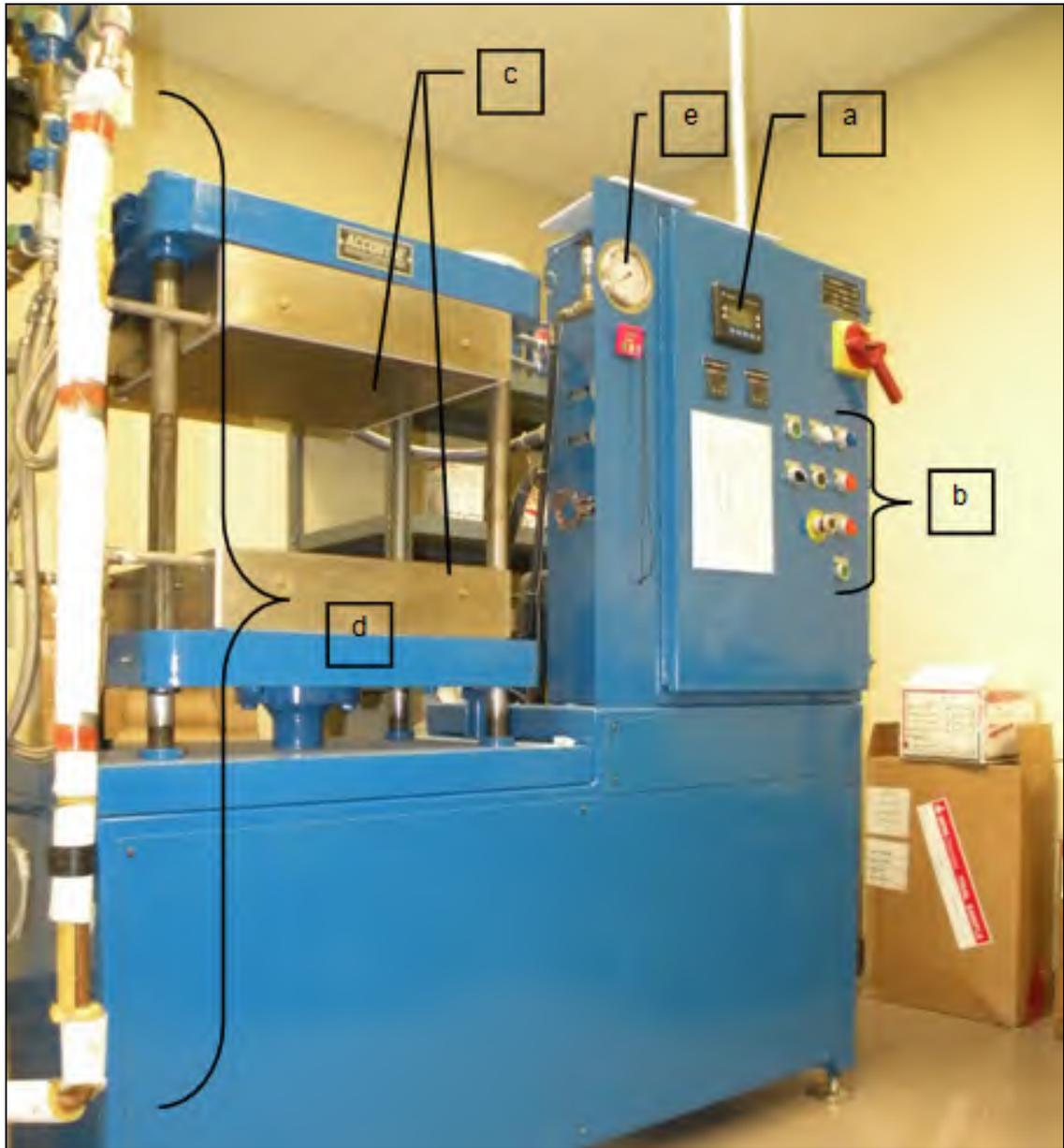


Figure 2.7 Presse chauffante hydraulique 10 tonnes à contrôleur de température. a) contrôleur de température, b) Commande de la presse, c) plaques chauffantes, d) circuit de refroidissement et e) jauge de pression

Le contrôleur permet aussi d'entrer des données de pression et de température générant des courbes de mise en forme telles que celle présentée au graphique suivant. Comme tous les

échantillons ont été produits selon cette commande, les valeurs réelles de temps et température pour tous les lots produits n'ont pas fait l'objet d'une prise de mesure assidue.

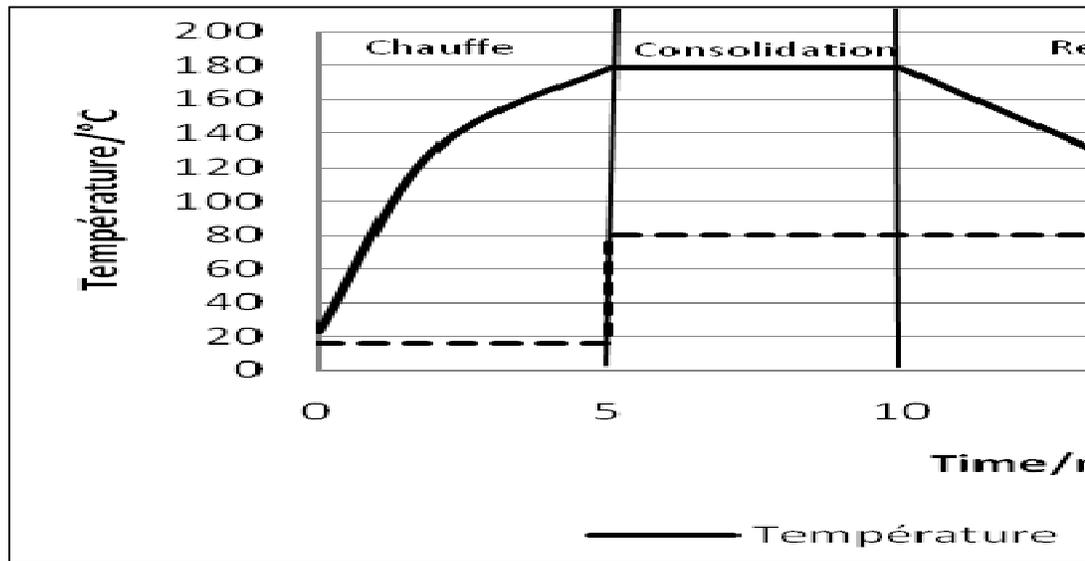


Figure 2.8 Courbe théorique du processus de mise en forme par compression

À titre de référence, la norme ASTM D4703 (ASTM International, 2008a) a servi de guide et a permis un minimum de rejet d'échantillon. Le taux de remplissage du moule était légèrement plus élevé que le minimum proposé par la norme. Donc, avec un moule contenant un taux de remplissage de 120%, le moulage par compression des échantillons de traction a été produit. Ils ont tous subi un temps de chauffe "kissing" de 5 minutes à .8 MPa de pression pour ensuite voir la pression grimper à 4MPa pour une durée de 5 minutes complétant ainsi le cycle de consolidation. Le refroidissement était un peu plus problématique, car les débits d'eau des plaques du haut et du bas devaient être légèrement différents afin de ne permettre pratiquement aucun gradient de température entre les deux. Quelques échantillons ont cependant été mesurés afin de valider la courbe de refroidissement théorique. Le taux de refroidissement pour l'ensemble des échantillons se situe autour de 10°/min.

Tel que mentionné précédemment, la conception d'un moule permettant la production simultanée d'un grand nombre d'échantillons a été effectuée. Présentées à la figure 2.9, dans

une plaque de 2.7 mm d'épaisseur en acier inoxydable, 14 cavités respectant les dimensions stipulées dans la norme ASTM D638 ont été découpées au laser. Ce moule de compression pourrait permettre de produire simultanément deux types de matériaux en une étape.

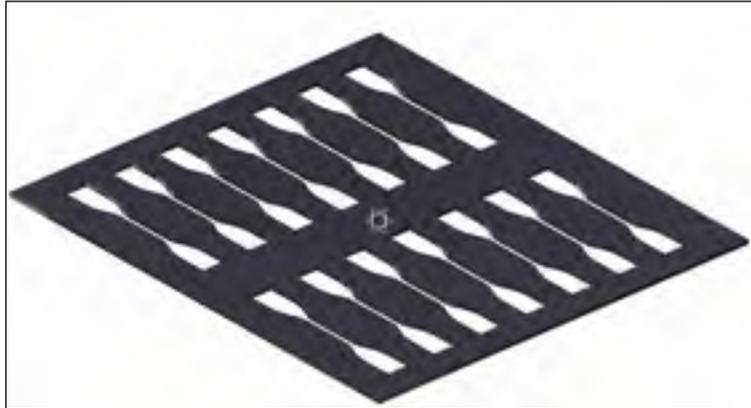


Figure 2.9 CAO de la matrice de compression ASTM D638 type IV

## 2.3 Caractérisation

De l'ensemble des échantillons produits, cinq sont destinés à être testés mécaniquement alors qu'un sixième est réservé pour l'analyse par diffraction des rayons X. Comme il sera démontré plus loin, certains échantillons de Type IV présentaient quelques imperfections. Un septième échantillon sera donc réservé afin de remplacer un rejet.

### 2.3.1 Mécanique

L'analyse des propriétés mécaniques sera effectuée à partir des données recueillies par le logiciel d'analyse de la compagnie MTS. En respectant les requis de la norme ASTM D-638, la détermination de la vitesse d'avance de la tête fut déterminée. Les tests sur le polymère de base ont permis de fixer la vitesse à 50 mm/min. Munie d'une cellule de charge de 1 kN, la machine de traction électromécanique MTS Alliance présentée plus bas a été utilisée. Il faut noter qu'aucun équipement de mesure du déplacement externe au système n'a été utilisé. Il fut assumé que l'erreur relative au déplacement de la tête était négligeable par rapport au grand déplacement pouvant atteindre plus de 1 m dans certains cas.

Préalablement aux tests, les échantillons ont été conservés à température et humidité ambiantes, soit  $23 \pm 2$  °C et  $50 \pm 5$  %, pour une durée d'au moins 40 heures. Ce délai permet à celles-ci de relaxer les contraintes internes provenant de la mise en forme. De plus, avant chaque test, les échantillons étaient soigneusement mesurés au centre et à chaque extrémité de la section droite afin de déterminer leur épaisseur et leur largeur. Au total, 18 mesures ont été effectuées pour chaque échantillon. Les résultats moyens de chaque échantillon seront présentés et analysés au chapitre suivant.



Figure 2.10 Équipement de traction à grand déplacement MTS Alliance RF/200

La cellule de charge possède à sa base un joint rotatif qui permet de pallier à un certain manque d'alignement de l'échantillon avec la direction de la force. Le positionnement de l'échantillon devait toujours se faire avec soin.

Dû aux efforts de compression résultant de la fermeture des mâchoires pneumatiques, l'option de prises de mesures positives devait être activée, car quelques millimètres de déplacement étaient nécessaires afin de voir apparaître les premières charges en tensions.

En ce qui a trait aux attributs mécaniques résultant de ces tests, le logiciel extrait les résultats et effectue les calculs selon la méthode énergétique permettant d'obtenir les valeurs suivantes : la contrainte à la rupture, l'élongation à la rupture, le module d'élasticité ainsi que la contrainte à la limite d'écoulement. L'ensemble de ces données sera présenté et analysé plus tard.

### **2.3.2 Diffraction des Rayons X**

La structure nanométrique des échantillons de tractions utilisés lors de la caractérisation mécanique sera aussi utile dans un champ tout aussi connexe, mais combien important! En effet, sans analyse de la nanostructure, il serait plutôt difficile de tirer des conclusions pertinentes sur la production des présents nanocomposites. Tel que mentionné dans le chapitre précédent, plusieurs méthodes sont disponibles. En ce qui concerne cette étude, une caractérisation par diffraction des rayons X sera effectuée. À l'aide de l'équipement présenté à la figure 2.11, la distance inter lamellaire  $d_{001}$  sera déterminée permettant ainsi d'obtenir un indice fiable quant à l'état de la structure à l'échelle nanométrique des particules d'argile.



Figure 2.11 Diffractomètre à Rayons X X'Pert Pro de la compagnie PANalytical  
Tiré de <http://www.panalytical.com> (2011)

Afin de déterminer ce paramètre d'une importance capitale, le diffractomètre fut programmé selon les valeurs présentées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 Paramètres utilisés lors de la réalisation de l'analyse par diffraction des rayons X

	Source	Longueur d'onde	Énergie	Intensité	Taux de variation de l'angle	Angle de départ	Variation de
Unités	-	(Å)	(kV)	(mA)	(°/s)	(°)	(°)
Valeurs	K $\alpha$	1.5418	40	45	.167	3	11

À l'aide de ces paramètres, la variation de l'énergie diffractée à la surface des échantillons est captée et transférée au logiciel de traitement de données. De ce traitement, les courbes de diffraction pour chacun des échantillons présentés au tableau 2.1 seront regroupées et analysées au chapitre 3. Il est nécessaire de mentionner qu'aucune norme n'a été suivie lors de ce processus de caractérisation. Les paramètres présentés ici sont le fruit de plusieurs essais réalisés avec l'opératrice du diffractomètre afin de permettre la visualisation des pics distinctifs du mélange maître.

## CHAPITRE 3

### PERFORMANCE DU NANOCOMPOSITE

La présentation des résultats obtenus lors des expérimentations va permettre de mieux comprendre l'influence qu'a un bon nombre de paramètres sur les propriétés mécaniques. Pouvant influencer la fabrication de ces présumés nano composites, l'analyse de ceux-ci permettra de statuer sur l'efficacité de la méthode proposée.

#### **3.1 Influence des paramètres de fabrication sur les propriétés mécaniques**

L'étude qui vient d'être présentée a pour but d'appuyer l'analyse exhaustive de la présente section. Il est important de rappeler que cette étude a pour but de vérifier si la fabrication de nanocomposites à matrices polyoléfiniques peut permettre d'augmenter leurs propriétés mécaniques. Tel que présenté précédemment, plusieurs paramètres risquant d'influencer le comportement mécanique final du NCP ont été étudiés.

Basée sur les études réalisées dans le monde scientifique, l'influence de deux classes de paramètres sera présentée. Sur le plan mécanique, les paramètres de mélange par extrusion comme le débit massique, la vitesse de rotation, le nombre de passe ainsi que la température de l'état fondu seront évalués. Sur le plan chimique, l'influence de la composition du nanocomposite jouant sur les liaisons et les interactions entre les particules d'argile et la matrice non polaire seront analysées. Finalement, elle permettra de confirmer le résultat des efforts de recherche portées sur le domaine des nanocomposites à renforts argileux durant les dernières années.

### **3.1.1 Influence des paramètres de mélange**

#### **3.1.1.1 Influence du débit d'entrée**

Le premier paramètre présenté qui sera étudié ici est extrêmement important dans le processus de fabrication des thermoplastiques par extrusion. Surtout utilisé afin d'optimiser la cadence de production, le débit d'entrée permet de varier les temps de mélange. Un débit d'entrée plus important induira un temps de résidence plus court du polymère qui aura pour effet d'augmenter les efforts de cisaillement dans l'extrudeur. La relation de ce paramètre peut s'expliquer par l'équation de la conservation de la masse. Un débit d'entrée augmenté doit générer un débit à la sorte aussi augmenté. Le polymère à l'état fondu étant considéré comme étant un fluide incompressible, à vitesse de rotation constante, la pression dans l'extrudeur augmente qui résulte en une augmentation de la vitesse en sortie de l'extrudeur. Le temps de résidence est donc diminué et le débit de sorti est augmenté.

Le couple d'extrusion ainsi que la pression présente dans le polymère à l'état fondu à la sortie de la matrice seront augmentés. Les résultats présentés à la Figure 3.1 démontrent l'influence du débit d'entrée pour une teneur de renfort d'argile de 3%. Ils permettent de constater qu'un tel ajout sous ces conditions de mélange augmente la rigidité ainsi que la contrainte à l'écoulement du polymère d'origine.

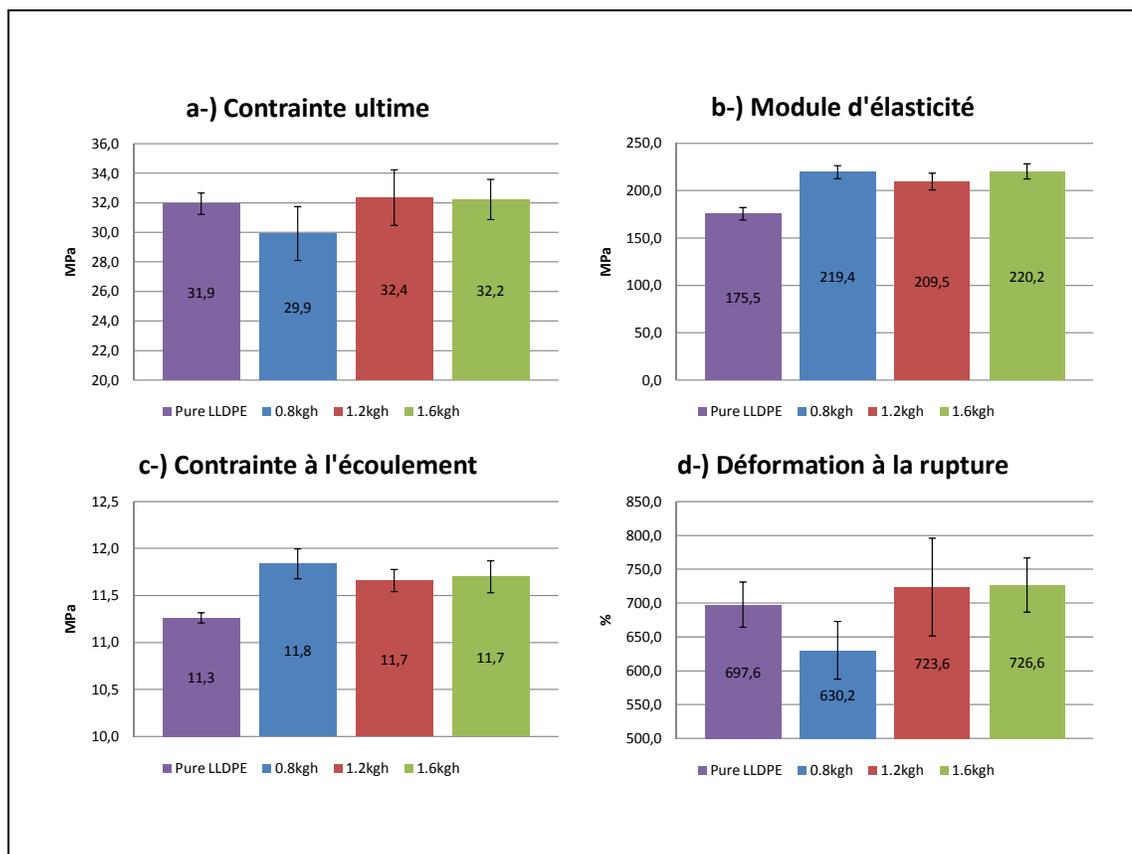


Figure 3.1 Graphiques démontrant l'influence du débit d'entrée de matière dans l'extrudeur sans ajout d'agent compatibilisant pour un nanocomposite à 3% d'argile

Il est aussi possible d'observer que les contraintes et les déformations à la rupture ne démontrent pas l'influence nette de ce paramètre. Il est cependant possible d'affirmer que le débit d'entrée massique de 1.2 kg/h est le mieux adapté pour cette application. Il offre donc un point optimum en fonction du couple d'extrusion pour l'ensemble des paramètres testés. Il est important de mentionner qu'une valeur du couple trop élevé déclenche l'arrêt automatique de l'extrudeur.

La faible variation moyenne entre les résultats ne permet pas de générer une quelconque relation entre ce paramètre et les propriétés mécaniques. Malgré sa non-sensibilité, il a permis d'évaluer la vitesse de dévidoir à utiliser pour l'ensemble des tests de cette étude.

### 3.1.1.2 Vitesse de rotation de l'extrudeur

Le deuxième paramètre présenté ici joue de façon plus directe sur le temps de production du nanocomposite. Ayant été le point de mire de nombreuses études, le temps de résidence des particules d'argile dans les nanocomposites à l'état fondu a été analysé dans cette section. En variant la vitesse de rotation des vis co-rotatives de l'extrudeur, il est possible de jouer de façon importante sur le temps de résidence. Toujours en fonction de l'équation de la conservation de la masse, une vitesse de rotation augmentée fera diminuer le débit de sortie de l'extrudeur causant une diminution de pression dans le polymère en fusion.

Afin d'isoler ce paramètre, le débit massique d'entrée a dû être ajusté en fonction de la vitesse de rotation permettant de conserver des pressions de mélange similaire en sortie d'extrudeur. Des valeurs de 0.8, 1.2, et 1.6 kg/h de débit massique, ont permis de conserver des pressions de 26, 23.5 et 24 bars pour des nanocomposites produits à des vitesses de 75, 150 et 300 TPM. Sous ces conditions, des temps de résidences de 131, 69 et 19 secondes respectivement ont été obtenus.

Observons maintenant l'influence de ce paramètre d'un point de vue mécanique. Présenté à la Figure 3.2, le comportement en traction du nanocomposite semble démontrer une relation de proportionnalité entre le module d'élasticité et l'écoulement en fonction de la vitesse de rotation des vis. Ces augmentations de rigidité et de ténacité peuvent être dues, entre autres, à un phénomène intrinsèque relié au mélange par extrusion. En fait, une vitesse de rotation plus élevée engendre des efforts de cisaillement dans la matière à l'état fondu plus important (M. Giraldi *et al.*, 2008), augmentant la contrainte de cisaillement à la surface des amas de plaquettes d'argile permettant un processus de délamination, dit mécanique, plus efficace (Fornes et Paul, 2003; Fornes *et al.*, 2001; Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008b) . Plusieurs auteurs s'entendent pour affirmer que ce phénomène mécanique est très important dans la fabrication des nanocomposites avec renforts en feuillet et Giraldi avance même qu'il doit être contrôlé. En effet, il adopte la même réflexion que ses pairs, mais ajoute un point

important: l'existence d'un point optimal entre le temps de résidence et les efforts d'extrusion. Il explique que le TR permet l'intercalation des chaînes de polymères entre les plaquettes qui sont par la suite cisailées par les efforts mécaniques. Cependant, un cisaillement trop intense sur une période de temps inadéquate détériore même la structure interne des monofeuillets. Il en résulte alors une diminution du rapport de longueur qui influe directement sur le comportement mécanique des composites.

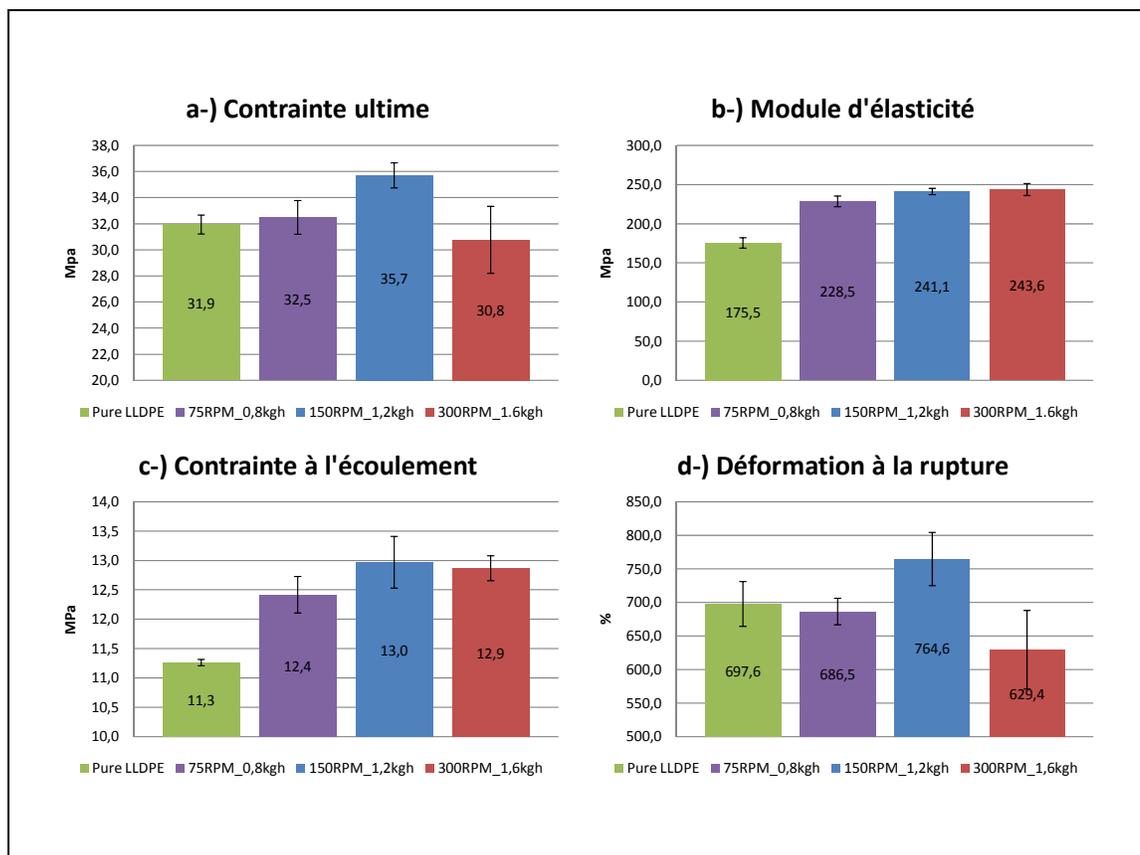


Figure 3.2 Graphiques démontrant l'influence de la vitesse de rotation pour un nanocomposite contenant 3% d'argile et 2% d'agent compatibilisant

En gardant en tête que le débit d'entrée n'influe pas outre mesure sur les nanocomposites analysés précédemment, une augmentation des contraintes ultimes et à l'écoulement est observée à 150 TPM pour atteindre des valeurs de 35.7 MPa et 13 MPa, représentant une augmentation de 1.4 et 9.7% respectivement lorsque comparé au LLDPE vierge. À ce point,

la valeur de module d'élasticité atteint 241.1 MPa représentant une hausse de 37.5%. En analysant tout en maintenant la tendance de la vitesse de rotation sur ce paramètre de traction, un plateau semble être atteint à une vitesse de 150 TPM. Il en va de même pour l'élongation à la rupture. Il est possible d'observer à cette même vitesse, une valeur optimale de la déformation. À 764.6 mm/mm, elle représente le seul cas avec une hausse aussi notable atteignant 7.4% alors que les autres points étudiés, une baisse de 3.6 et 13.4% est survenue. Une des étude réalisée par Mme Stoeffler a présenté des résultats similaires. Dans cette étude réalisée sur le même type de matériaux, elle tenta d'apporter une explication au fait qu'une augmentation de l'élongation à la rupture était associée au même phénomène pour la contrainte ultime. Elle avance que la dispersion en est la cause. Les plaquettes d'argile agissent à titre de barrière de propagation de fissures. De plus, elle permettent un alignement plus important des chaînes de polymères dans le sens des contraintes résultant en une élongation plus importante (Stoeffler *et al.*, 2011).

Il est maintenant possible d'affirmer que les propriétés mécaniques d'un nano composite extrudé contenant 3% massique d'argile et 2% d'agent compatibilisant semblent offrir un bon équilibre entre temps de résidence et effort de cisaillement. En effet, dans la présente étude, sous la configuration du Haake PolyLab OS, les propriétés sont optimales à une vitesse de rotation de 150 TPM et à un débit massique d'entrée de 1.2 kg/h.

### **3.1.1.3 Influence du nombre de passes de mélange**

Le paramètre présenté ici est né d'une observation. Lorsque les échantillons étaient démoulés, ils devaient être observés attentivement afin de déceler l'existence de défauts. Cette analyse a permis de déceler un grave problème de dispersion à l'échelle macroscopique pour les échantillons ayant une teneur en argile supérieure à 3%. Présentée à la Figure 3.3, cette image démontre bien la présence, pour l'échantillon de traction du haut, des lignes d'écoulement du composite qui semblent contenir une concentration en argile plus importante.



Figure 3.3 Visualisation de l'influence du nombre de passes au travers l'extrudeur sur les spécimens de traction

Dès lors, il fut primordial d'étudier l'influence qu'auraient une ou plusieurs passes successives du nanocomposite au travers du processus de mélange. Les résultats de cette petite série de tests sont présentés à la figure qui suit.

L'observation de l'image de l'échantillon ayant subi une deuxième passe au sein de l'extrudeur, il est possible d'affirmer que les problèmes de dispersions macroscopiques sont résolus. La pièce semble plus homogène et dépourvue de stries d'écoulement. Cependant, l'analyse des résultats révèle un problème bien plus important.

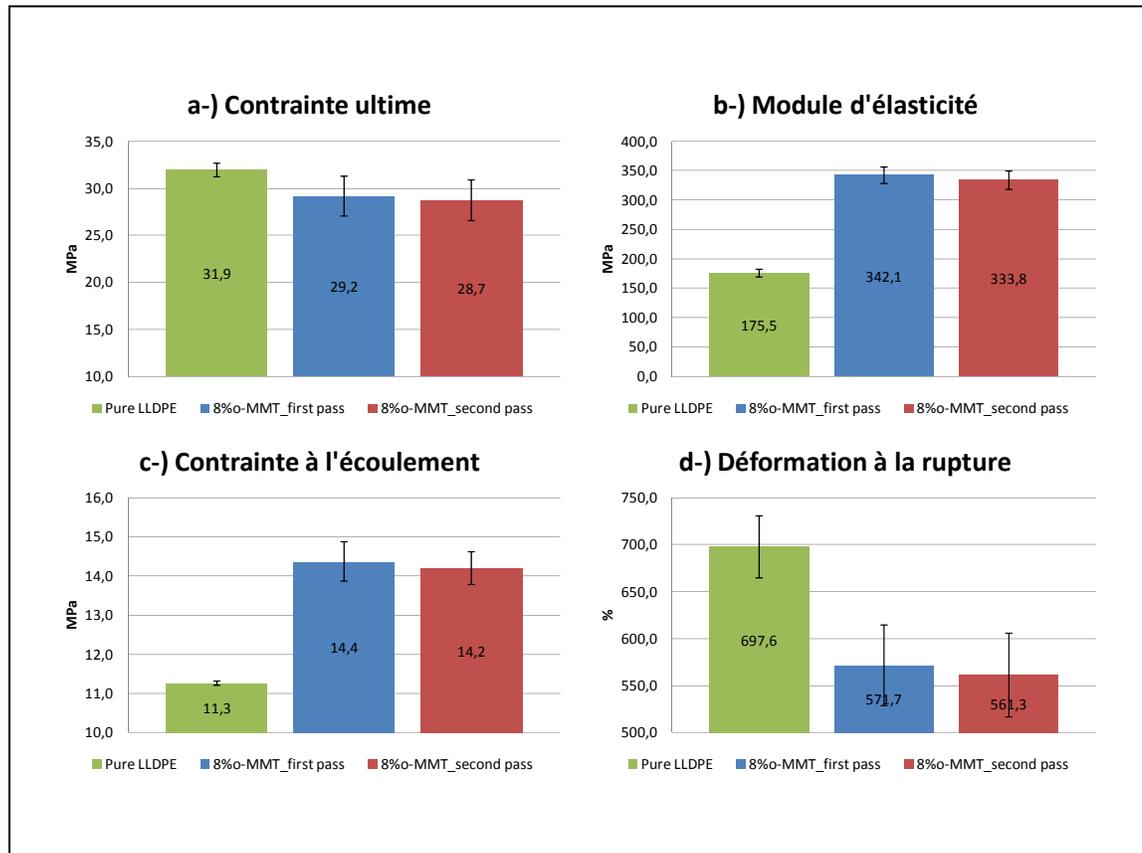


Figure 3.4 Graphiques démontrant l'influence d'un second mélange du nanocomposite ayant une teneur en argile de 8% et d'agent comptabilisant de 2%

En effet, une diminution de quelques % de l'ensemble des propriétés mécaniques est observable dans le cas du second lorsque l'on compare avec le polymère pur. Cependant, les écarts entre les deux nanocomposites se situent autour de 1,5% pour la contrainte ultime, à l'écoulement et pour la déformation à la rupture. En comparant l'écart sur les modules d'élasticité, cette différence augmente quelque peu et vaut 4.8%. Ces faibles variations ne permettent pas d'affirmer que le deuxième mélange est réellement négatif. Elles peuvent être justifiées par une petite variation du taux de refroidissement ou par une détérioration des chaînes de polymère dû à l'énergie thermique. Puisque l'écart entre les valeurs reste relativement faible, il s'avère donc injustifié de dépenser de l'énergie dans une ré-extrusion de la matière. Pour cette raison, ce paramètre d'étude ne sera pas investigué davantage, mais nécessiterait une étude approfondie causant cette diminution.

#### **3.1.1.4 Influence de la température du mélange à l'état fondu**

En regardant maintenant le rôle que peut jouer la température du polymère à l'état fondu dans les graphiques de la Figure 3.5, il est possible d'observer une importante variation des propriétés mécaniques. En effet, en comparant les résultats pour des nanocomposites contenant 2% de M605 et de o-MMT, un gain important au niveau de la contrainte à la rupture a été réalisé. Étant plus résistant de 9.4%, le composite a aussi vu son module d'élasticité augmenter de 2.1% alors que son module ne semble présenter qu'une très faible variation. McCrum explique dans son ouvrage que la viscosité apparente est plus faible lorsque les températures de fabrication sont plus basses (McCrum, 1997). Tel qu'il fut démontré plus haut, les efforts de cisaillement sont l'un des facteurs responsables de la délamination des plaquettes d'argile. Alors en gardant constants les autres paramètres de l'extrudeur, l'influence des efforts de cisaillement devrait être isolée. En regard des résultats obtenus, il est possible d'affirmer que les efforts de cisaillement plus importants ont permis d'obtenir une structure dite plus exfoliée/intercalée. Cette structure présente des augmentations de 11.5%, 37.5% et 14.6% pour la contrainte à la rupture, le module et pour la limite à l'écoulement respectivement.

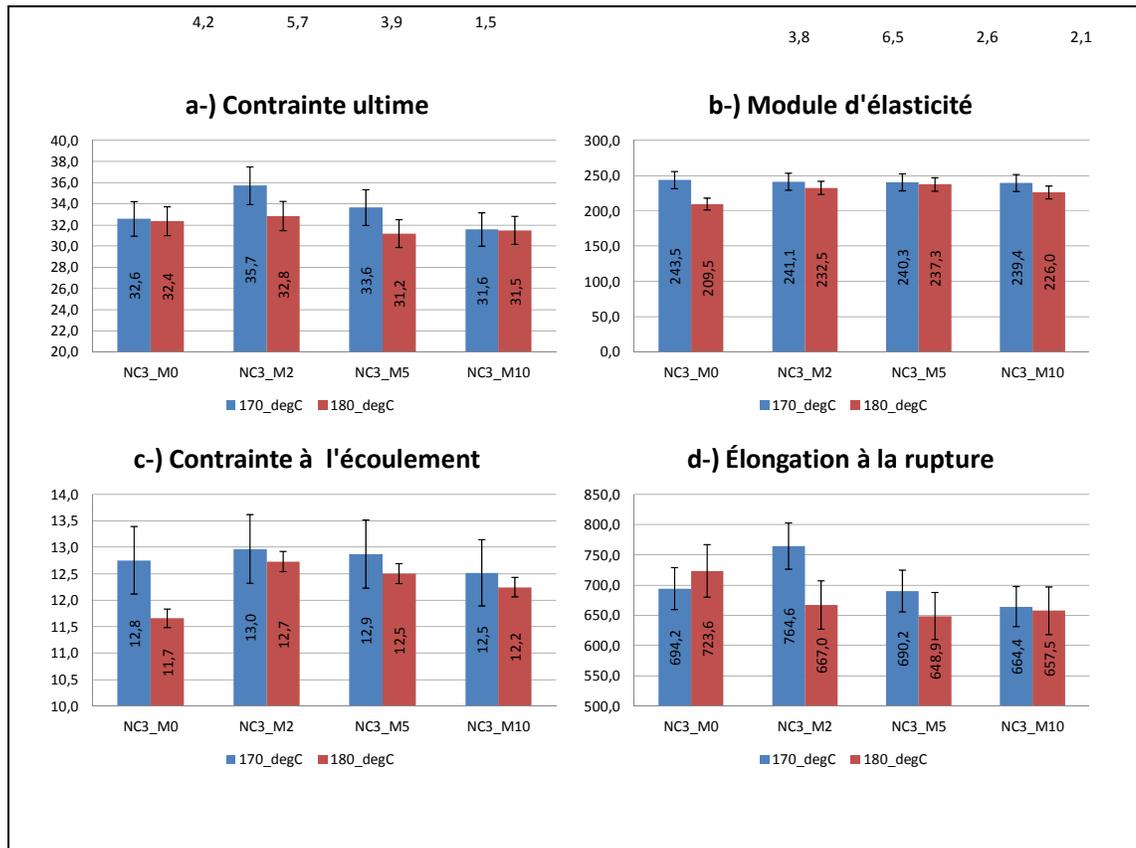


Figure 3.5 Graphiques démontrant l'influence de la température de mélange pour une concentration d'argile à 3% en variant la teneur d'agent compatibilisant

En ce qui a trait à la déformation à la rupture, il est possible d'observer une tendance régressive en fonction de la teneur en agent compatibilisant à une température de mélange de 180 °C. Il est cependant possible de remarquer un point optimal pour la teneur à 2% d'agent couplant pour le mélange réalisé à 170°C représentant une hausse d'environ 15% par rapport à son homologue. Il semble que la propagation des fissures soit relativement moins efficace dans le nanocomposite extrudé à plus basse température.

Encore une fois, il semble que taux de cisaillement ait permis une nano structure optimisée. En ayant un plus grand nombre de feuillets d'argile exfoliés, le composite adopte un comportement sous une charge mécanique en tout point améliorée.

À la lumière de la présentation des paramètres mécaniques influençant les propriétés mécaniques des échantillons de traction des nanocomposites présentés dans la présente section, il est possible de tirer une conclusion importante. L'optimisation du temps de résidence en fonction du couple de cisaillement que subissent les particules d'argile est primordiale afin de préserver un bon rapport de longueur. Étant directement relié aux propriétés mécaniques des composites, il doit rester le plus haut possible. Il sera démontré dans la section qui suit l'importance de la compatibilité chimique dans la fabrication de nanocomposites à matrice polyoléfinique.

### **3.2 Influence de la composition sur les propriétés mécaniques**

La présente section porte sur l'influence de la composition chimique des nano composites argileux. La possible influence que pourrait avoir la variation de concentration ou l'ajout d'éléments ayant le pouvoir de modifier la structure moléculaire du polymère ou de ses renforts sur les propriétés mécaniques sera évaluée.

#### **3.2.1 Influence de l'ajout d'un agent compatibilisant**

Tel que mentionné précédemment, la littérature a démontré que l'immiscibilité entre les chaînes de polyoléfine et la surface des argiles était la cause majeure des problèmes de dispersion. En arrivant à créer des affinités avec la surface des plaquettes d'argile, les chances de dispersion seront augmentées permettant ainsi une meilleure adhésion entre les renforts et la matrice. Aalaie mentionne d'ailleurs que ce facteur semble essentiel dans la fabrication de ce type de nano composites(Aalaie *et al.*, 2007). L'explication en est fort simple. La présence de pont hydrogène plus important a permis de noter une augmentation de la limite d'écoulement des composites nylon6/argile.

Présentée à la figure suivante, l'influence qu'a eu l'ajout d'un agent compatibilisant lors du processus d'extrusion sur les propriétés du composite est notable.

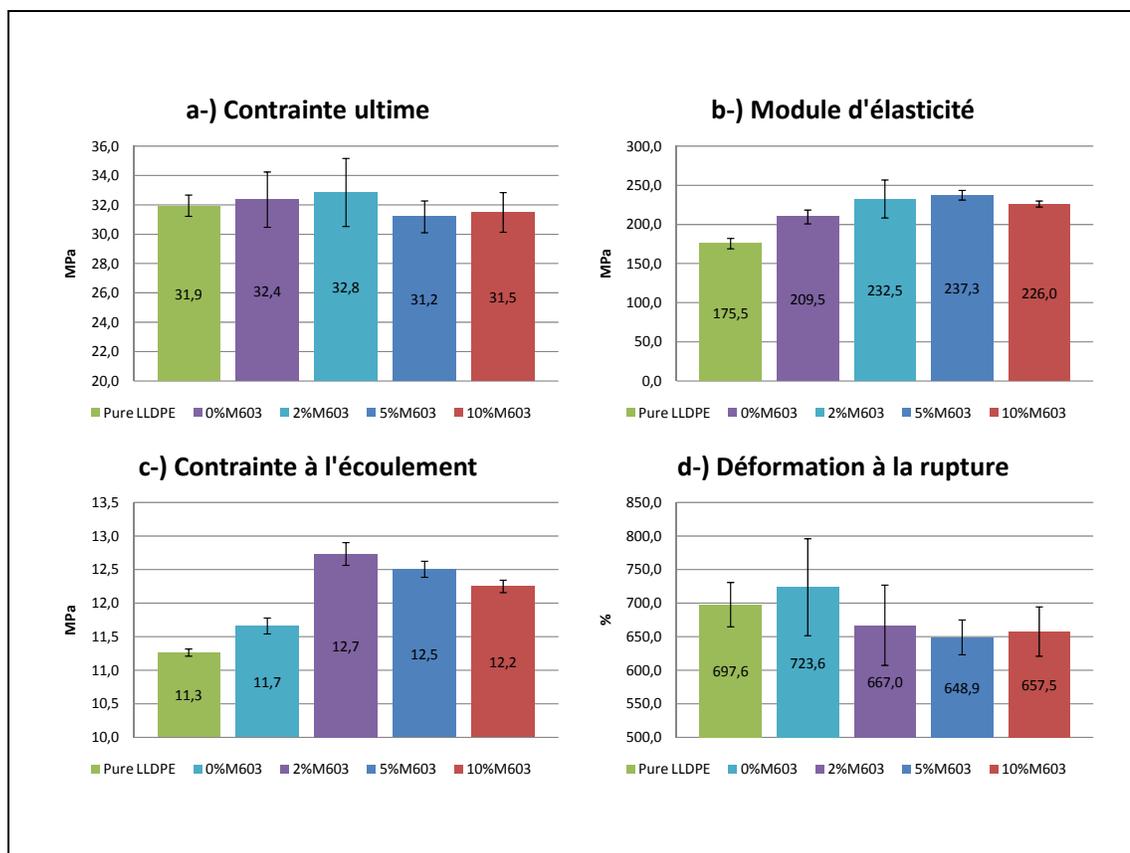


Figure 3.6 Graphiques démontrant l'influence de l'ajout d'agent compatibilisant aux nanocomposites contenant 3% d'argile

Les résultats tendent à confirmer les effets positifs de la compatibilité chimique entre deux éléments présents dans un mélange. En effet, l'agent de couplage permet une attraction certaine entre les groupements MA avec les molécules d'hydrogènes présentes en surface des feuillets d'argile (Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008b). Il est possible de remarquer qu'avec seulement 2% massique de M603 ajouté au nano composite les valeurs de la contrainte ultime, à l'écoulement et du module d'élasticité sont passées respectivement à 32.8MPa, 12.7MPa et 232.5MPa. Ces augmentations représentent respectivement 1.9%, 14.9 et 40.6%, lorsque comparées aux valeurs respectives du polyéthylène pur. Comme plusieurs matériaux, une augmentation de la rigidité est généralement accompagnée d'une perte de ductilité. Le nanocomposite ainsi produit n'y échappe pas, car une diminution de l'élongation à la rupture

de 4.3% se situant à 667.0. Il est aussi possible de remarquer l'augmentation de l'élongation à la rupture pour le nanocomposite ne contenant pas d'agent compatibilisant. Cette augmentation d'un peu plus de 1% en moyenne à 723.6 semble improbable. Cependant, elle est présente et fût observée par Mme Stoeffler qui mentionne que la propagation de fissure conduisant à la rupture du composite est bloquée. En regard de l'ensemble des résultats présentés de cette section, la concentration optimale d'agent compatibilisant se trouve aux alentours de 2% massique. Au-delà de cette valeur, les pressions à l'intérieur de l'extrudeur présentaient de légères baisses suivant la tendance de la teneur en M603.

### **3.2.2 Influence de la concentration d'argile**

Abordons maintenant un point important de la liste de l'influence de la composition. Présenté à la figure ici-bas, la concentration en argile est variée tout en conservant une teneur en agent M603 constante. Au premier coup d'œil, il est possible de remarquer que le module d'élasticité se voit augmenter de façon significative passant de 175 MPa à 412 MPa représentant une hausse de 135% lorsque la concentration massique en o-MMT est de 16%. La limite d'écoulement présente elle aussi une variation importante. Avec une contrainte passant de 11.3 à 15.8 MPa le nano composite ainsi formé permettrait de soutenir une charge augmentée de 39% sans présenter de déformation plastique. Cependant, une augmentation de la rigidité est souvent associée à une baisse de la ductilité. Le composite ici présent ne fait pas exception à la règle. En effet, pour une teneur en argile supérieure à 3% massique, la contrainte ultime et la déformation à la rupture sont réduites de 33,6 à 25,2 MPa et de 690,2 à 510 respectivement. Relevée par la communauté tout entière, cette réduction importante est sans aucun doute due à un manque de dispersion résultant en une concentration d'amas de plaquettes d'argile réduisant le rapport de longueur.

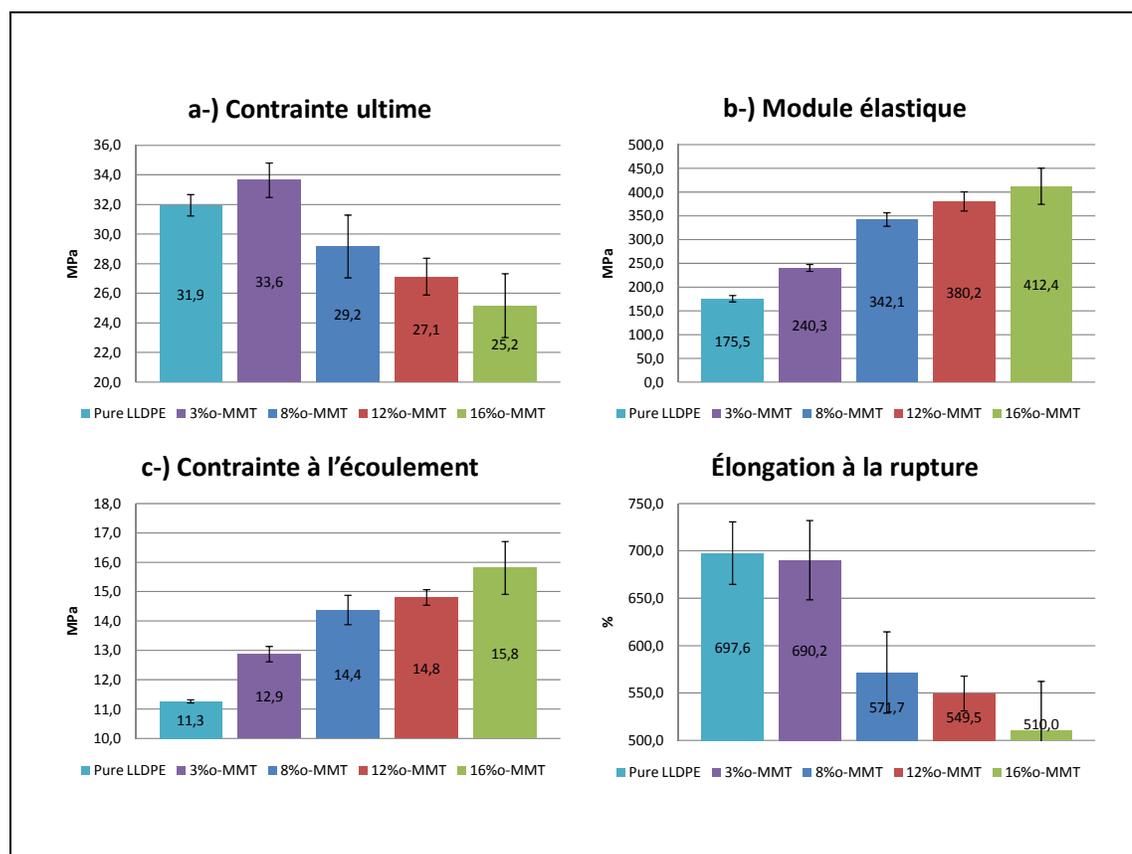


Figure 3.7 Graphiques démontrant l'influence de la concentration d'argile avec une teneur constante de M603 sur les propriétés en tension des nanocomposites

Dans le cas qui nous intéresse, il est bon de mentionner qu'une baisse de la pression à l'entrée de la matrice était notable. Les valeurs approximatives des pressions plus faibles sont à la base d'une délamination inefficace. Mentionnés précédemment, les efforts de cisaillement étant moins présent dans le processus de mélange par extrusion résulte en une dispersion moins efficace.

Il fut plutôt difficile de ne pas aborder l'influence que pourrait avoir une concentration plus importante d'agent compatibilisant pour les nanocomposites contenant une teneur en argile plus importante. En fonction du nombre de plaquettes à exfolier, il est fort probable que le nombre de branches compatibilités soient en nombre insuffisant. C'est pourquoi une masse plus élevée d'agent M603 a été ajoutée au composite ayant une teneur en argile de 8%. Les

résultats sont présentés dans le tableau suivant et permettent d'observer l'influence de l'augmentation des sites compatibilisés.

Tableau 3.1 Influence de la concentration d'agent compatibilisant pour une teneur massique en argile de 8%

	$S_{ut}$			$\epsilon$			E			$S_y$		
	X	s	CV	X	s	CV	X	s	CV	X	s	CV
	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[Mpa]	[%]
2% M603	27,1	1,1	3,9	569,2	24,9	4,4	289,5	4,7	1,6	13,0	0,2	1,8
5% M603	26,1	1,5	5,8	539,1	33,7	6,2	325,3	17,5	5,4	13,4	0,1	0,8

L'augmentation du taux disponible de chaîne ayant une affinité chimique avec la surface des plaquettes de montmorillonite modifiées ne paraît pas avoir une grande influence sur l'ensemble. En fait, seul le module élastique a subi une hausse. Il passe respectivement de 289.5 à 325.3 MPa représentant une augmentation de 12.4%. Il est donc possible d'affirmer que l'ajout d'une quantité d'agent compatibilisant pour des teneurs en argile plus élevées permet d'augmenter la rigidité des nanocomposites. Il serait intéressant de vérifier, lors d'une prochaine étude s'il est possible d'optimiser cette teneur pour l'ensemble des concentrations présentées.

Dans l'attente de ces résultats, il est captivant de valider l'importance de l'adhésion entre les surfaces des renforts et la matrice polyoléfinique. Une analyse future des faciès de rupture permettrait de visualiser une telle caractéristique.

### 3.3 Autres paramètres pouvant agir sur les propriétés mécaniques

#### 3.3.1 Influence de la masse molaire

La sélection d'un polymère peut s'avérer relativement complexe, car il est possible de retrouver sur le marché une variété impressionnante de thermoplastique. En ce qui concerne

la présente étude, le choix d'un LLDPE se résumait en grande partie par la sélection d'un indice de fluidité. De ce choix, en fonction de la cadence de production et des pressions de fabrication désirant être atteintes, des propriétés mécaniques découleront. Qu'en est-il lorsque les indices de fluidité sont légèrement différents? Le tableau 3.2 démontre bien l'influence de ce paramètre.

Tableau 3.2 Présentation des propriétés en traction des nanocomposites en fonction de l'indice de fluidité

Effets	Unités	Contrainte à la rupture	Élongation à la rupture	Module d'élasticité	Contrainte à l'écoulement
		MPa	%	MPa	MPa
Effet de l'indice de fluidité (Melt Flow Index (MFI))	1 g/10min (Neat)	31,9	697,6	175,5	11,3
	1g/10min (PNC)	35,7	764,6	241,1	13,0
	0,65 g/10min (Neat)	37,9	765,4	164,3	12,0
	0,65g/10min (PNC)	33,7	670,2	209,8	12,5

Directement lié à la masse molaire relative (MMR), l'indice de fluidité des polymères ci-présents permet de vérifier si la densité des chaînes peut jouer un rôle sur le comportement des nano composites. Logiquement, une densité plus importante de chaînes devrait résulter en un effort de cisaillement accru lors de la mise en forme à l'état fondu puisque sa viscosité est augmentée (McCrum, 1997). Comme il fut présenté précédemment, une nanostructure plus exfoliée devrait offrir de meilleures propriétés. Or il est possible d'observer une réduction de la contrainte et de l'élongation à la rupture passant de 37.9 MPa à 33.7 MPa et de 765.4 à 670.2 respectivement. Lorsque l'on le compare à son homologue 35% plus fluide, il présente des résultats en tout point rehaussés. Une piste de solution a été avancée par (Maiti *et al.*, 2002; VERMOGEN, 2006). Il mentionne qu'une exfoliation plus efficace gêne

la formation des réseaux cristallins ainsi que le déplacement des chaînes du polymère semi-cristallin lorsque soumis à un effort mécanique. Cette baisse serait donc attribuable à la microstructure cristalline.

Une autre piste de solution envisageable réside en la possibilité que le processus d'intercalation soit plus ardu rendant le processus d'exfoliation moins efficace. Un taux important d'amas de plaquettes réduisant ainsi le ratio de longueur des renforts présents dans le nanocomposite serait à l'origine de cette baisse. Ces amas de particules d'argile agissent en quelque sorte à titres d'aspérités au sein de la matrice générant des concentrateurs de contrainte. Les résultats ici présents corroborent ceux présentés par Vaia. Ils arrivent à la conclusion que la variation de la masse molaire de ces nanocomposites était indépendante de la qualité des nanostructures obtenues (Vaia et Giannelis, 1997).

### **3.3.2 Influence des paramètres de mise en forme**

Faisant partie intégrante de la production des nanocomposites à matrice thermoplastique, il était impossible de ne pas vérifier l'effet qu'aurait la variation des paramètres de mise en forme sur les propriétés mécaniques.

Les travaux réalisés par M. J S Godinho permettent d'apporter quelques éléments de clarification sur l'effet de la microstructure des thermoplastiques. Le but de cette étude porte sur la caractérisation du polyéthylène linéique à moyenne densité (LMDPE) sous divers procédés de mise en forme. Parmi les paramètres étudiés, la pression de consolidation ainsi que le temps de refroidissement étaient abordés entre autres pour le moulage par compression (Godinho, Cunha et Crawford, 2000). Basé sur la littérature ils présentent l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques de la microstructure. Résumé dans le tableau suivant et appuyé par les ouvrages portant sur la mise en forme des polymères, celui-ci permet de bien visualiser l'influence qu'auront différents paramètres sur le module élastique du LLDPE.

Tableau 3.3 Influence des caractéristiques de mises en forme des thermoplastiques lors de la mise en forme à l'état fondu

<b>T° presse</b>	<b><math>\Delta T^\circ</math>(presse- cristallisation)</b>	<b><math>\partial T/\partial t</math></b>	<b><math>\Delta P</math></b>	<b>% Nucléation</b>	<b>Grosseur sprérolite</b>	<b>Taux de cristallisation</b>	<b>Module élastique</b>
↑	↑	-	-	↓	↑	↑	↑
↓	↓	-	-	↑	↓	↓	↓
-	-	-	↑	↑	↓	↓	↓
-	-	-	↓	↓	↑	↑	↑
-	-	↑	-	↓	↑	↑	↑
-	-	↓	-	↑	↓	↓	↓

Un point important à retenir dans ce qui est présenté ici, vient du fait que plus le taux de cristallisation est important, plus les propriétés mécaniques seront élevées. Pour y arriver, trois possibilités sont offertes. Dans un premier temps, en augmentant la température de mise en forme tout en restant sous le seuil de dégradation thermique. Ensuite, la diminution de la pression de consolidation aura pour effet de diminuer la teneur en sphérolites qui laissera plus de temps à celles-ci de se développer radicalement. Finalement, en réduisant le débit de liquide refroidissant, les sphérolites auront une croissance optimum. L'auteur mentionne aussi une analogie avec la théorie des composites laminés à fibre courte. Plus le taux de renforts est élevé, plus les propriétés seront importantes. Présenté au tableau suivant, il est possible de bien observer l'influence de la vitesse de refroidissement ainsi que la pression de consolidation sur les propriétés mécaniques des nanocomposites.

Tableau 3.4 Influence des conditions de mise en forme sur les propriétés en traction des nanocomposites contenant respectivement 3% et 2% massique d'argile et d'agent compatibilisant

Effets	Unités	Contrainte à la rupture Mpa	Élongation à la rupture %	Module d'élasticité Mpa	Contrainte à l'écoulement Mpa
Effet du taux de refroidissement	15 °C/min	35,5	779,7	198,0	12,5
	10 °C/min	32,8	667,0	232,5	12,7
Effect de la pression de consolidation	4 MPa	32,8	667,0	232,5	12,7
	5 Mpa	33,7	707,5	217,0	12,7

La variation de la pression s'effectuant sur les cycles de consolidation et refroidissement influe directement sur la rigidité du NCP. La contrainte ainsi que l'élongation à la rupture sont toutes deux augmentées passant de 32.8 à 33.7 MPa et de 667.0 à 707.5 respectivement alors que le module d'élasticité diminue en passant de 232.5 à 217.0 MPa.

Du côté de l'influence du taux de refroidissement des échantillons, il est intéressant d'observer que plus le gradient de température est faible, plus les caractéristiques à la rupture sont augmentées. Elles passent de 32.8 à 35.5 MPa et de 667 à 779.7 pour la contrainte ainsi que l'élongation à la rupture. L'effet contraire est observable du côté du module de traction avec une diminution de 34.5 MPa, alors que la limite à l'écoulement reste constante pour les deux paramètres présents dans cet essai. Il est donc possible d'affirmer qu'un taux de refroidissement ainsi qu'une pression plus élevés lors du moulage par compression auront permis de générer des nanocomposites ayant une microstructure contenant un taux de nucléation théoriquement plus élevé. Basé sur la littérature, il en résulte donc en une formation de sphérulites de petite taille et en grande quantité. Cette structure plus amorphe

mène à une réduction de la rigidité de 14.4% présentant une déformation et une contrainte à la rupture augmentée de 13% et 7.3% respectivement. Comme il fut mentionné précédemment, en fonction des propriétés mécaniques voulues, il sera possible d'optimiser les conditions de mise en forme.

En somme, ces paramètres de mise en forme ont permis de valider l'importance de la microstructure des nanocomposites à matrice thermoplastique. Il s'avère donc non négligeable d'omettre la complexité de la solidification des thermoplastiques semi-cristallins.

### **3.4 Analyse par diffraction des rayons X**

Comme il fût mentionné dans la revue de la littérature, la diffraction des rayons X s'avère être une technique rapide et efficace permettant de caractériser sommairement la nanostructure des matières disposées en feuillet. Par l'analyse de l'intensité des rayons réfractés en fonction de la position du rayon incident, une évaluation de la structure intercalée et/ou exfoliée sera en partie possible. La figure 3.8 représente la courbe de diffraction d'un nanocomposite LLDPE/o-MMT qui ne contient aucun agent de comptabilisation. L'ajout de la courbe de diffraction du mélange maître et du polyéthylène permet de comprendre et de visualiser l'effet de l'ajout de 3% massique d'argile sur la nanostructure du composite.

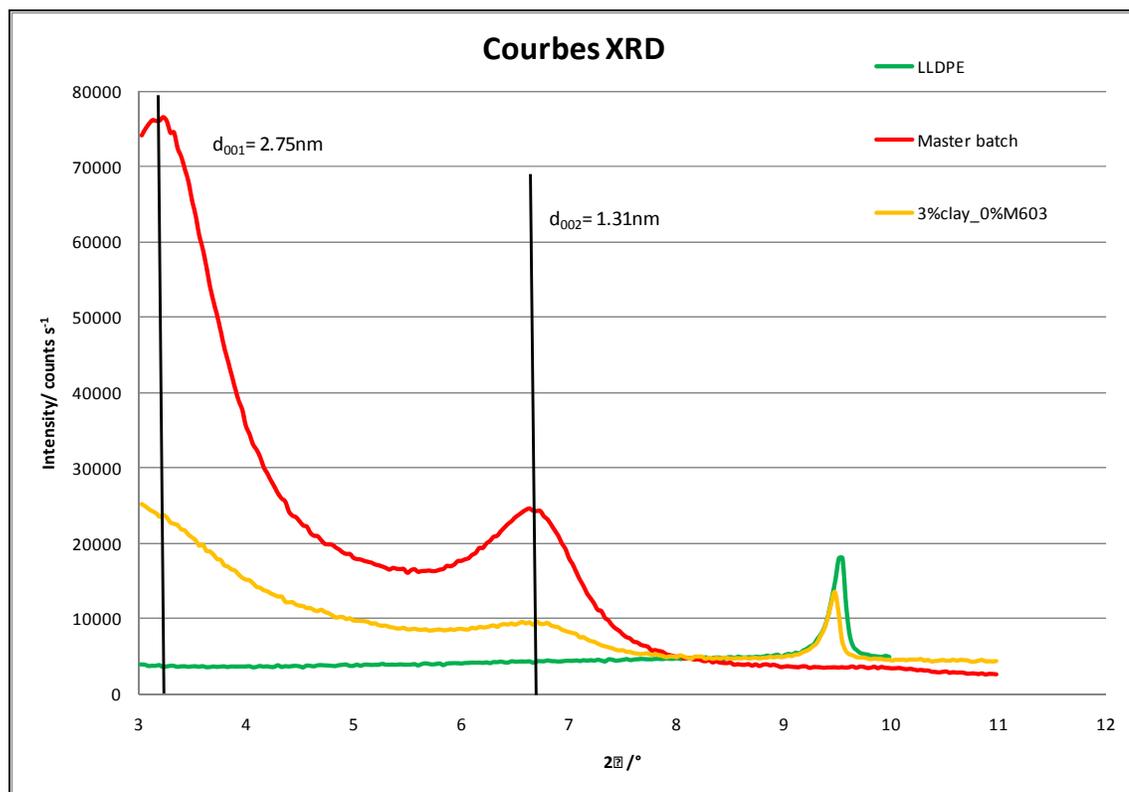


Figure 3.8 Représentation des courbes de XRD du mélange maître, du LLDPE pur ainsi que d'un nanocomposite ne contenant aucun agent comptabilisant avec une concentration de 3% massique d'argile

Il est possible d'observer sur le graphique que le nanocomposite et le mélange maître présentent deux pics d'intensité chacun. Le pic apparaissant aux plus petits angles correspond aux plans  $d_{001}$ . Selon la théorie développée par Bragg's, la distance de l'interstice entre deux plaquettes d'argile peut être calculée et vaut, pour le mélange maître, 2.75 nm. Cette distance permet de valider les données du fournisseur. Selon lui, le traitement de surface réalisé sur les argiles permettrait de faire passer la distance inter plaquettes de 0.35 nm pour la montmorillonite déshydratée naturelle à une valeur minimale de 2,0 nm. En comparant les deux courbes contenant de l'argile, il est possible d'observer que le pic  $d_{001}$  du nanocomposite est positionné à un plus petit  $2\theta$ . Cette observation permet d'affirmer que les chaînes de polymère se sont immiscées entre les plaquettes d'argile puisque la distance inter lamellaire est augmentée. Dû à un problème d'utilisation avec le diffractomètre, il fut

impossible de visualiser les pics à de plus petits angles et par le fait même, de déterminer la distance réelle séparant les plaquettes d'argile. Il est cependant possible d'observer que le second pic reste en position inchangée. La logique veut que selon l'équation de Bragg, la position du second pic correspondrait au deuxième entier positif de la série. Le problème soulevé ici vient du fait que si le premier plan se déplace vers de plus petits angles, le second entier positif devrait lui aussi démontrer un mouvement dans ce sens.

Bafna de son côté mentionne la présence d'une structure hybride contenant deux types d'empilement de plaquettes d'argile. De façon similaire à cette première expérimentation présentée ici, il observe que ce deuxième plan n'est pas modifié par les chaînes de polymère qui s'intercalent entre les plaquettes non modifiées (Bafna *et al.*, 2003). Il sera intéressant de vérifier si les autres paramètres entrant en jeu dans la fabrication à l'état fondu du nanocomposite à l'étude dans le présent projet, permettront d'observer une variation de cette distance.

La figure présentée ci-haut permet aussi d'observer qu'une diminution en intensité de diffraction se transpose en une diminution de l'intensité des rayons diffractés. Tel que démontré précédemment, cette diminution peut se traduire soit par une structure plus exfoliée réduisant le nombre de sites intercalés, soit par une concentration de nanocomposites plus désordonnée. Pour ce qui est du troisième pic, la courbe du polyéthylène linéaire à faible densité permet de confirmer qu'il est une caractéristique du polymère. Il s'avère donc inutile de l'analyser afin de caractériser la nanostructure du présumé nanocomposite.

Il serait intéressant maintenant d'observer le comportement des plaquettes d'argiles modifiées lorsqu'un agent qui permet de modifier la polarité de la matrice de LLDPE est ajouté au composite. La Figure 3.9 présentée ci-bas démontre l'influence de la concentration massique de pastilles de M603 ajoutée au mélange à l'état fondu. Avec une concentration de 3% massique d'argile, quatre différentes concentrations de cet agent furent extrudées, comprimées et analysées.

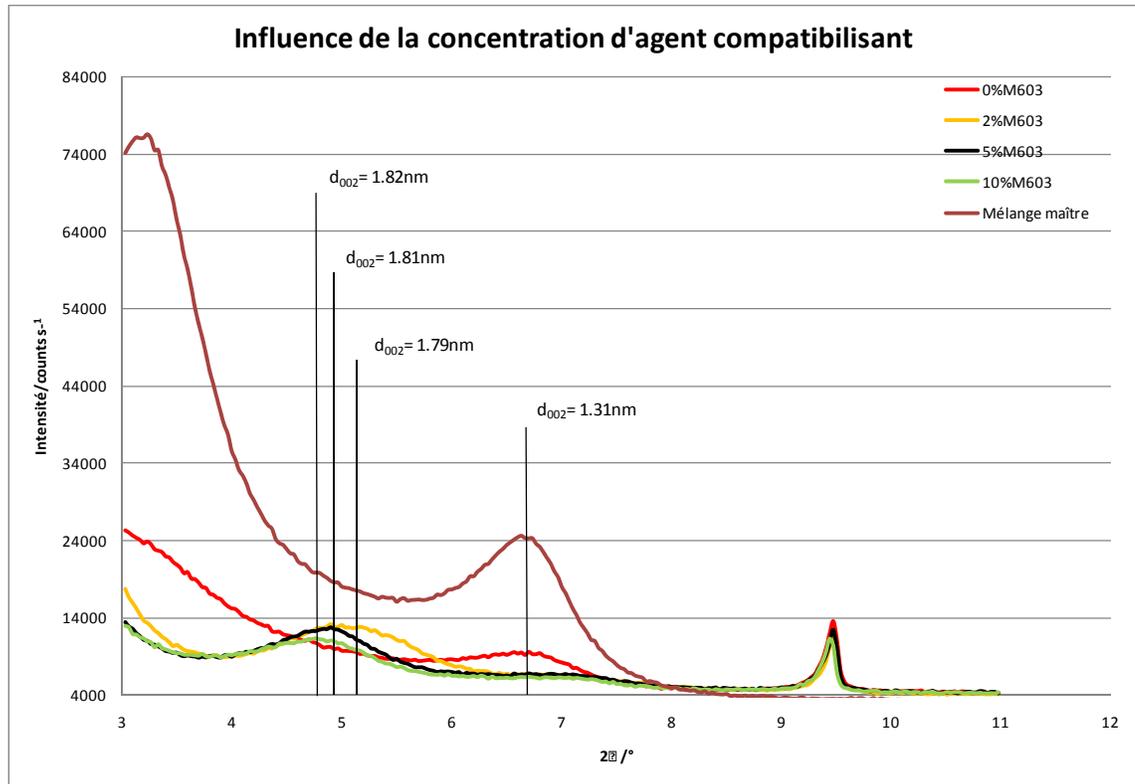


Figure 3.9 Courbes DRX provenant des nanocomposites LLDPE/nano argile contenant diverses concentrations en agent compatibilisant pour une teneur massique en argile à 3%

Tous ces nanocomposites ont été produits avec les mêmes conditions. En comparant les courbes ci-dessus, il est possible d'affirmer que les composites compatibilisés présentent des structures plus intercalées que ceux ne contenant que des argiles modifiées organiquement. Il est impossible encore une fois de distinguer la position réelle des pics respectifs  $d_{001}$ , mais l'indice représenté par la pente autour de  $2\theta=3^\circ$  permet d'affirmer qu'il se trouve à de plus petits angles. Pour une concentration de 2%, son intensité atteindra assurément une valeur plus importante. Cette différence d'intensité peut être attribuable à une nanostructure plus orthotrope (Bafna *et al.*, 2003). Un autre facteur pouvant influencer l'intensité de la diffraction des rayons X est une structure plus exfoliée. Encore une fois, une réduction de l'intensité du  $d_{001}$  augmente la probabilité d'obtenir une structure plus exfoliée (Stoeffler,

Lafleur et Denault, 2008b) qui devrait, selon la logique, augmenter les propriétés mécaniques. Une analyse exhaustive de celles-ci présentées au chapitre suivant permettra de relier les caractéristiques des analyses XRD aux performances des nanocomposites.

Il est maintenant temps de discuter la polarité de la matrice en rapport avec la variation du deuxième pic de diffraction. Une augmentation de la concentration massique de l'agent M603 tend à les faire se déplacer vers les petits angles. Cette valeur augmente ainsi la distance inter lamellaire des plaquettes d'argiles lorsque comparée à celles n'ayant pas subi le traitement. Cette valeur augmente de 1.31 nm pour atteindre une distance de 1.82 nm à 10% de concentration représentant une augmentation de près de 40%. Si le processus de fabrication présenté précédemment ne semblait pas influencer le  $d_{002}$ , une matrice à polarité plus élevée semble permettre une meilleure interaction entre la surface des argiles et les chaînes du polymère. Validant ainsi la littérature, les polymères ont besoin d'affinité afin de diffuser entre les galeries d'argile.

La figure qui suit représente les courbes DXR de deux nanocomposites produits à des températures d'extrudeur différentes.

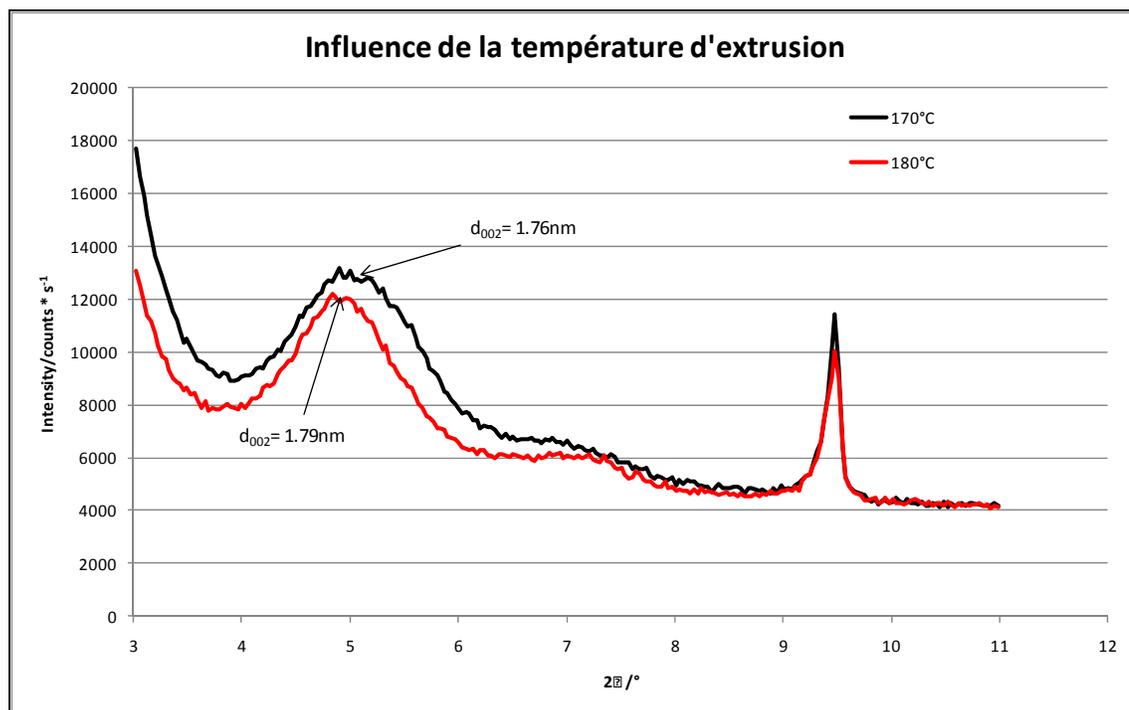


Figure 3.10 Courbes DRX démontrant l'influence de la température d'extrusion pour une teneur constante d'argile à 3% et de M603 de 2% massique sur la nanostructure

En comparant les deux courbes présentées ci-haut, il est possible d'observer une augmentation d'intensité de diffraction lorsque la température de l'état fondu est plus élevée. De plus, l'intercalation à cette température est légèrement plus élevée. Les recherches de Mme. Stoeffler ont démontré que le phénomène principalement responsable de l'exfoliation des plaquettes d'argile lorsque la distance inter plaquettes est supérieure à 2 nm est l'effort de cisaillement s'exerçant sur celles-ci lors du mélange par extrudeur. Présentant une diminution de température à l'état fondu, le polymère devrait avoir une viscosité plus élevée permettant des efforts de cisaillement plus importants résultant en une structure mieux exfoliée. Or, cette nanostructure devrait être représentée par une intensité de diffraction plus faible, ce qui n'est pas le cas ici. Les facteurs pouvant influencer cette différence sont : une concentration d'argile plus importante ou une structure interlamellaire plus ordonnée.

Comme il le fût démontré dans la section précédente, la dispersion à l'état nanométrique semble devenir de plus en plus difficile en fonction d'une concentration o-MMT plus

importante. L'influence de ce facteur sur le comportement des nanocomposites face à la DRX est présentée à la figure ici-bas.

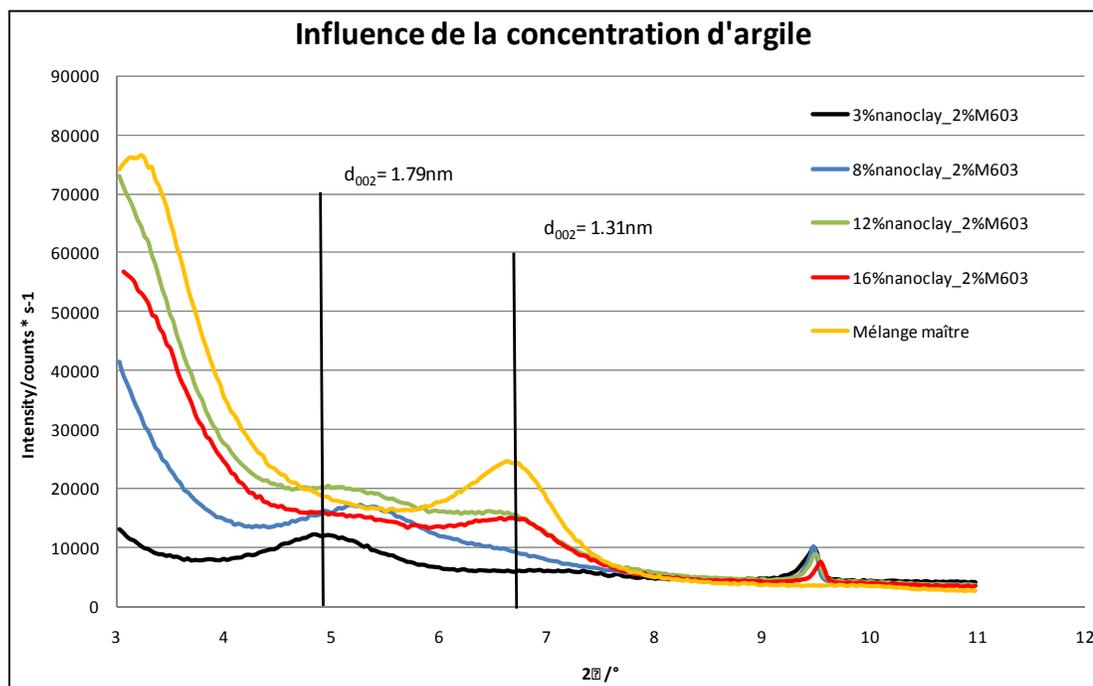


Figure 3.11 Courbes DXR démontrant l'influence de la concentration massique d'argile à une teneur constante de M603 de 2% sur la nanostructure

On remarque que malgré une augmentation de la concentration massique d'argile, pour une teneur constante d'agent compatibilisant, la valeur de l'espacement principal  $d_{001}$  reste impossible à déterminer. Mise à part la teneur de 16% qui présente une pente quasiment nulle à  $2\theta=3^\circ$ , les teneurs inférieures à celle-ci qui semble présenter encore une fois la présence d'une structure intercalée. Cependant, aucune valeur quantifiable ne peut être avancée.

Il sera alors nécessaire encore une fois de décrire le comportement des pics de diffraction secondaires présents dans la figure ci-haut. Plus la teneur en argile augmente, plus on observe le déplacement vers les angles plus élevés. Un autre phénomène intéressant réside dans le fait qu'il est possible d'observer la naissance d'un pic tertiaire pour des teneurs supérieures à 8% massique d'argile. Cette existence semble prouver la présence de plusieurs types de

structures intercalées au sein d'un même composite. Appuyer par les recherches de (Zhu, Narh et Geng, 2001), il serait plus difficile de disperser correctement une masse solide plus importante, l'hypothèse expliquant la présence du plan  $d_{002}$  représentant le deuxième harmonique de l'équation de Bragg's peut être mise en doute.

Il est intéressant de mentionner qu'une réduction de la pression a été enregistrée à mesure que la teneur en argile augmentait. Le point culminant de cette réduction est apparu à 16% et pourrait expliquer en partie sa structure moins intercalée. En effet, une réduction de pression, de 25% à cette concentration, serait un facteur responsable pour une dispersion plus faible. Il est aussi possible de remarquer, lorsque l'on compare les courbes de 8% et de 16%, que cette dernière possède une intensité de diffraction plus basse. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la teneur de 16% présente probablement une quantité plus élevée de gros amas non intercalés résultant en une baisse du nombre de particules orientées.

Il est important d'être vigilant avec ces résultats, car les études effectuées par diffraction des rayons X ne permettent aucune visualisation de la dispersion réelle des plaquettes d'argile à l'échelle macroscopique. Les chercheurs ayant participé à l'étude suivante ont conclu qu'une étude visuelle des micros et nanostructures devait être réalisée pour tous les NCP/argile produits. Cette étude permettrait de déceler la formation de micro agrégats ou d'autres imperfections (Hassan-Nejad *et al.*, 2009; VERMOGEN, 2006). Comme il fut présenté plus haut, la présence de tels défauts est directement liée à une détérioration des propriétés mécaniques des nanocomposites thermoplastiques.

### **3.4.1 Sommaire de l'analyse nano structurale par XRD**

En somme, l'étude de la nanostructure par la diffraction des rayons X a permis de confirmer la présence d'une nanostructure hybride. Un mélange entre des plaquettes exfoliées et intercalées semble être en présence dans la majorité des NCP observés. Malgré l'absence du pic primaire pour tous les échantillons, il fut possible de quantifier l'effet de divers facteurs

pouvant influencer le mélange à l'aide du second pic de diffraction. Il est cependant légitime de croire qu'un tel phénomène peut être confondu avec une autre structure intercalée en quantité suffisante afin de réfracter les rayons X.

Les résultats les plus importants ont été observés lorsqu'un agent comptabilisant a été utilisé. Sous des conditions de fabrication à l'état fondu optimisées ainsi qu'à une concentration optimale d'agent comptabilisant, la distance inter lamellaire des plaquettes d'argile s'est vu augmentée de 40%. Avec une concentration de 10% de cet agent compatibilisant, les propriétés mécaniques auraient dû être optimales.

L'augmentation de la concentration d'argile pour une teneur en agent comptabilisant stable à 3% massique a permis de démontrer que la concentration de ce dernier semblait insuffisante pour la quantité d'argile à disperser. Il fut possible de remarquer une diminution de la dispersion faisant même apparaître la présence d'amas d'argile non intercalés.

Comme mentionnés ci-haut, les résultats de ces analyses ne peuvent être pris en compte seuls. Dans le présent ouvrage, l'analyse mécanique sera utilisée afin de valider l'influence réelle de la dispersion des argiles dans la matrice polyoléfinique. En l'absence de la visualisation de la dispersion réelle des plaquettes, l'analyse des propriétés en traction des nanocomposites en relation avec l'analyse DRX devrait permettre de tirer des conclusions plus efficaces.

## CHAPITRE 4

### DISCUSSION

#### 4.1 Efficacité de la méthode

L'ensemble des données résultantes des expérimentations présentées dans le chapitre précédent n'est valable que si elles sont mises en perspective. En effet, il est intéressant de se pencher sur les relations qui peuvent exister entre les propriétés mécaniques et la structure des nanocomposites.

Avant de débiter, il est important de mentionner que les résultats présentés dans cette étude se comparent à ce que l'on retrouve dans la littérature. Pour une même classe de polymère, soit les polyoléfines, une constance peut être définie entre la concentration massique d'argile et le module d'élasticité. La décroissance de l'élongation à la rupture est aussi en relation avec cette concentration, mais dans le sens inverse. Une seule condition a permis d'obtenir le contraire. Une déformation étant augmentée avait aussi été reportée.

Reconnu par tous, un avantage certain des composites provient de sa résistance spécifique. En effet, le rapport de la résistance sur la masse volumique permet une base comparative entre les divers matériaux.

Tableau 4.1 Calcul de la densification théorique des nanocomposites LLDPE-g-MA/argile

Teneur massique en argile	Teneur massique en M603	$\rho_{\text{LLDPE}}$	$\rho_{\text{argile}}$	$\rho_{\text{M603}}$	$\rho_{\text{nanocomposite}}$	Densification	Module spécifique	Résistance spécifique
[%]	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]	1X10 <sup>6</sup> [N*m/Kg]	1X10 <sup>6</sup> [N*m/Kg]
0	0	917	2600	940	917,0	-	1911,7	349,0
3	2				954,5	4,1	2526,2	374,0
5	2				980,9	7,0	3488,0	297,3
8	2				1023,4	11,6	3715,5	265,0
12	2				1086,1	18,4	3796,8	231,6

Tel que présenté ci-haut, la densité des nanocomposites produits présentant une variation de concentration a été estimée en fonction des teneurs théoriques selon la loi des mélanges. Logiquement, les densités sont augmentées en fonction des accroissements de la teneur des divers constituants et c'est exactement ce comportement qui est observé. Il est alors possible d'évaluer la résistance ainsi que le module spécifique des nanocomposites produits.

Les résultats des résistances spécifiques suivent aussi la tendance observée et présente, en fonction de la caractéristique recherchée, deux options. Pour une densification de la matrice de 4.1%, la résistance ainsi que le module spécifique passent de 349 à 374 MN\*m/kg et de 1911.7 à 2526.2 MN\*m/kg respectivement. Du côté du module spécifique le plus élevé, il est possible d'observer une augmentation importante en fonction de la teneur en argile. En passant à une valeur de 3796.8 MN\*m/kg pour une teneur de 16%, celui-ci est doublé. Comparativement à une densification de 18.4%, le nanocomposite ici créé offre une rigidité intéressante.

#### **4.1.1 DRX**

L'une des hypothèses qui émanent de l'analyse de la DRX stipulant que le nanocomposite ayant une distance inter lamellaire plus importante présenterait des propriétés en traction supérieures. Elle s'est avérée fautive puisque la concentration d'agent à 3% massique a offert de meilleures performances. Peltola mentionne que l'ajout d'un agent greffant de type anhydride maléique réduit les propriétés de base de la matrice. Par le fait même, il lève un doute quant à l'obtention d'une structure la plus exfoliée possible. Les conclusions de Steoffler abordent dans le même sens. Ils affirment qu'une structure plus exfoliée ne mène pas nécessairement aux propriétés les plus élevées (Peltola *et al.*, 2006; Stoeffler, Lafleur et Denault, 2008b).

Il est cependant possible d'affirmer que l'intensité de diffraction résultant de la DRX semble être en lien direct avec le module d'élasticité. Lors des deux analyses réalisées sur la

concentration massique en argile, l'intensité de la diffraction ainsi que le module croissent tous deux en fonction de la teneur en argile. Plusieurs expliquent cette augmentation par la loi des mélanges des composites. Même si celle-ci n'est valide qu'en émettant l'hypothèse d'un corps rigide et parfaitement élastique, le module du composite est augmenté en fonction de la fraction volumique de chaque composant. Il serait probablement impossible de corréler une telle équation pour le type de matrice utilisée dans le cas présent, mais elle a été validée par de nombreux chercheurs travaillant avec des matrices à rigidité élevée.

#### **4.1.2 Reproductivité**

Jetons un coup d'œil maintenant du côté de la variation des données. L'ensemble des résultats finaux y sont présentés en annexe I. En fonction de chaque paramètre testé, on y retrouve la moyenne, l'écart type ainsi que le coefficient de variation. En mentionnant que l'exercice ici est de tenter d'évaluer la possible influence que pourrait permettre le passage vers les nanocomposites pour ce type de matrice. Statistiquement il serait impossible de corréler les paramètres étudiés avec les propriétés mécaniques, mais une évaluation honnête de la méthode utilisée peut en être tirée.

La contrainte à l'écoulement est le paramètre le moins influencé par l'ajout d'argile. Certes, les nano plaquettes bloquent quelque peu les déplacements, mais la déformation permanente résultant de l'alignement des chaînes de polymère s'effectue entre 11.3 et 15.8 MPa pour un CV de 5.7% au maximum. De façon générale, la dispersion de ces résultats se situe entre 1% et 3.5%. Il est possible d'affirmer avec certitude que pour les autres paramètres, la dispersion est plus importante. Elle demeure cependant dans un intervalle acceptable. Seulement quelques échantillons ont dépassé une variation de 10% offrant ainsi une validité des résultats acceptables vus la quantité d'échantillons testés. Les échantillons contenant la matrice à masse molaire plus élevée se sont avérés être l'expérimentation ayant offert le plus de disparités au sein des résultats pour l'ensemble des données de traction.

### 4.1.3 Échantillons normalisés

Faisant partie intégrante de la présente étude, la qualité des échantillons produits doit être abordée. Les moules de compression ayant des tolérances serrées permettant de respecter les requis de la norme D638 ont généré des échantillons aux dimensions stables. L'ensemble des valeurs moyennes, des écarts types et des coefficients de variation pour chaque plaque de compression des essais réalisés est présenté au tableau qui suit.

Tableau 4.2 Valeurs reportées des dimensions des échantillons ASTM D-638 type IV

Plaque de compression	Paramètres étudiés	Largeur			Épaisseur		
		$\bar{x}$	$\sigma$	CV	$\bar{x}$	$\sigma$	CV
		[mm]	[mm]	[%]	[mm]	[mm]	[%]
1,000	Débit d'entrée	5,918	0,044	0,743	2,894	0,016	0,563
2,000		5,842	0,049	0,839	2,889	0,013	0,435
3,000		5,889	0,030	0,504	2,875	0,047	1,621
4,000	Teneur en agent couplant/ + température	5,869	0,051	0,862	2,909	0,035	1,193
5,000		5,842	0,000	0,000	3,095	0,018	0,567
6,000		5,861	0,014	0,237	3,255	0,015	0,473
7,000		5,842	0,017	0,290	2,874	0,034	1,190
8,000		5,939	0,031	0,520	2,905	0,014	0,465
9,000		5,852	0,039	0,666	2,899	0,043	1,469
10,000		5,840	0,026	0,441	2,904	0,023	0,789
11,000	Vitesse d'extrusion	5,872	0,015	0,262	2,889	0,014	0,470
12,000		5,869	0,028	0,472	2,869	0,016	0,568
13,000	Teneur en argile	5,869	0,028	0,472	2,875	0,021	0,739
14,000		5,871	0,008	0,129	2,808	0,024	0,842
15,000		5,828	0,038	0,646	2,824	0,018	0,622
16,000	2 <sup>e</sup> passes d'extrusion	5,817	0,016	0,272	2,809	0,036	1,286
17,000	Masse molaire	5,871	0,015	0,262	2,830	0,028	0,979
18,000		5,871	0,008	0,129	2,808	0,024	0,842
19,000		5,810	0,011	0,190	2,818	0,014	0,494
20,000	Taux de refroidissement	5,811	0,014	0,249	3,263	0,011	0,334
21,000	Pression de consolidation	5,816	0,016	0,273	3,163	0,016	0,508
22,000	Agent couplant/teneur en argile	5,825	0,036	0,612	2,897	0,024	0,835

Mis à part quelques écarts de conduite, la distribution des valeurs de largeur et d'épaisseur est relativement valable. Somme toute, seules quelques valeurs d'épaisseur ont présenté un CV inférieur à 2%. En rapport avec les requis de la norme, il pourrait être possible de ne pas prendre en compte chacune des valeurs, mais bien les mêmes valeurs de largeur et épaisseur pour l'ensemble des tests de traction futurs. Cependant, l'utilisation du moule produit pour la présente étude ne devrait plus être utilisée. Présentée à la figure qui suit, la coupe de section

permet de remarquer que la géométrie finale des échantillons à la sortie du moule de compression causa problème.

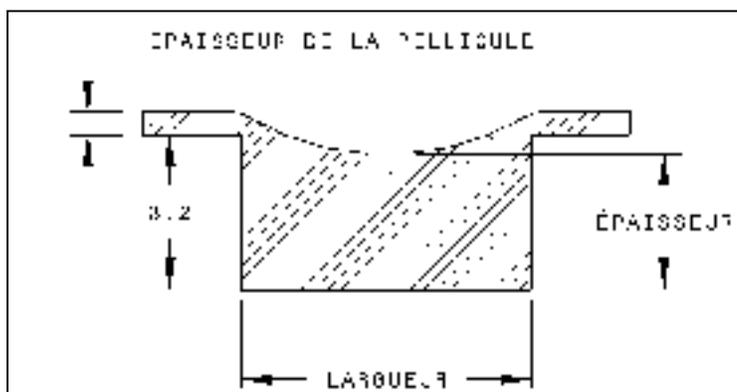


Figure 4.1 Représentation en vue de coupe de la forme finale des éprouvettes produit par compression

Afin de permettre un démoulage efficace des échantillons de nanocomposites, une pellicule d'acétate était déposée à la surface supérieure du moule. Probablement du à la rigidité excessivement plus élevée que celle du polymère en fusion, une pochette ayant la forme d'un ménisque s'est formée à la surface de tous les échantillons. Notons aussi la présence d'une pellicule plastique épaississant de quelques dixièmes de millimètre. Malgré cette inconsistance avec la norme ASTM D-638, les résultats des tests de traction restent valables. Les dimensions ayant été prises à l'endroit possédant le moins de matière, et ce, pour la totalité des échantillons, ont permis une étude comparative valable. Il est cependant possible d'affirmer qu'une petite partie des erreurs relevées dans la section précédente peuvent y être attribuées.

Abordons maintenant les aspects risquant d'avoir pu influencer les résultats des tests de traction. Premièrement, la possible influence d'amorce de fissures générée par la mince pellicule de nanocomposite présente à la surface de l'éprouvette peut en être à l'origine. Les premiers phénomènes de rupture apparaissent sur ces rebords indésirés et sont survenus

quelques instants avant la rupture totale des éprouvettes. Ils ont ainsi joué le rôle de site actif d'amorce de fissure pouvant causer la rupture prématurée des éprouvettes de traction.

Ensuite, il était ardu d'aligner parfaitement parallèlement les éprouvettes de traction entre les mâchoires. La tête pivotante, la fermeture des mâchoires pneumatiques et la distance maximale de 110 mm entre celles-ci rendaient la manipulation des éprouvettes de traction plutôt difficile. Conséquemment, un chargement combiné aurait pu être induit durant les épreuves de traction.

Finalement, une majorité des éprouvettes présentaient un point de rupture situé dans la section prévue à cet effet. Il fut observé que l'ensemble des échantillons ont présenté une position du point de rupture localisée à la jonction du changement de section de l'éprouvette. Encore une fois il est possible qu'une concentration de contrainte soit possiblement à l'origine de certaines ruptures prématurées.

Présenté comme étant une technique offrant des propriétés mécaniques plus faibles que le moulage par injection (Chu, Nguyen et Baird, 2007), le moulage par compression avec un moule à cavités aux dimensions finies des éprouvettes s'avère assurément une technique rapide qui permet de contrôler la cristallisation du polymère, mais ne semble pas tout à fait adaptée à la production d'échantillons normalisés.

## **4.2 Problèmes rencontrés**

Cette section est requise puisqu'elle présente l'ensemble des facteurs n'ayant pas ou ayant mal fonctionné au cours de la réalisation de ce projet de maîtrise. Il serait en effet intéressant pour les futurs étudiants qui tenteront de faire évoluer les techniques de fabrication de prendre connaissance des points qui se sont avérés ardu.

### **4.2.1 Méthodologie**

Il est évidemment très important d'avoir un plan d'expérience bien établi afin d'étudier l'influence de certains paramètres entre eux. Il est d'autant plus important de rester en ligne avec ce plan si l'on veut que l'analyse qui s'en suit se déroule bien. Dans le cas présent, malgré une méthodologie bien définie, plusieurs autres expérimentations parallèles et simultanées ont été réalisées afin de créer le nanocomposite ayant les meilleures propriétés mécaniques. L'analyse des données est très vite devenue un cauchemar qui n'avait ni queue ni tête. À la suite des problèmes de technique de fabrication présentés ci-dessous, il fut décidé de recommencer les expérimentations et de s'en tenir au plan. Ainsi, l'analyse put se faire sans trop de difficulté et les paramètres influents ont ainsi été ciblés.

### **4.2.2 Fabrication**

La présente section fait état de l'expérience de fabrication ayant été acquise durant les expérimentations de la présente étude. L'ÉTS offre un bon support à ses étudiants qui s'est avéré très utile dans le bon déroulement de l'apprentissage nécessaire afin de conduire les expérimentations. Cependant, en rapport avec la mise en forme à l'état fondu de polymère, il aurait été primordial d'avoir de bonnes bases sur la fabrication par extrusion. L'ensemble des articles scientifiques présentés dans ce rapport et ceux qui ont été lus en grande quantité ne font état d'aucune technique de fabrication détaillée. Des mots clef ont cependant mené à la découverte d'un guide pratique sur l'extrusion.

Un point important de la présente étude est la méthode de fabrication à l'aide d'un extrudeur. Le document de (Giles, 2005) portant sur l'extrusion s'est avéré un outil complet et d'une importance capitale. En effet, la technique enseignée au départ ne permettait que d'avoir un entonnoir d'entrée rempli qui induit un débit d'entrée limité par la capacité de l'extrudeur à convoyer des palettes de polymère solide. En fait, la vitesse d'extrusion était définie par le couple maximal du contrôleur Polylab OS. Il était impossible d'isoler les paramètres

d'extrusion. La technique démontrée par Giles permet d'optimiser les capacités d'un extrudeur double vis. En contrôlant le débit d'entrée, il fut alors possible de faire varier à sa guise le débit d'entrée en fonction de la vitesse de rotation. L'ensemble de ces paramètres permettent alors d'optimiser le couple par l'entremise de la vitesse d'extrusion réduisant ainsi la demande énergétique et augmentant la longévité des vis d'extrusion.

#### **4.2.3 XRD**

Tel que mentionné précédemment, la technique d'analyse par la DRX a permis de définir l'état de la nanostructure. Cependant, il fut difficile de pouvoir obtenir une intensité de diffraction pour des angles sous  $3^\circ$ . À l'aide de Mme. Inaekyan de groupe de recherche LAMSI, la technique de balayage fut évoluée. La cause du problème provenait du fait qu'une partie importante des rayons émergents étaient absorbés directement par le capteur de diffraction. En faisant varier l'ouverture du capteur optique, les rayons réfléchis ont pu être captés. La technique de DRX évoluée pourra éventuellement servir aux prochains étudiants qui auront à caractériser de futures nanoparticules à structure lamellaire. Dans le cas ici présent, il fut hypothétiquement accepté que le second pic d'intensité puisse correspondre au deuxième entier positif de l'équation de Bragg. Validée verbalement par des chercheurs de l'IMI et par les auteurs présentés dans la revue de littérature, cette hypothèse a permis une analyse juste de la nanostructure des composites produits.

#### **4.2.4 Imagerie**

Les tentatives d'observation des nanocomposites réalisées dans les locaux de caractérisation, n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluants. À l'aide de la nouvelle acquisition de l'ÉTS, de nombreuses tentatives furent effectuées sur des sections de quelques micromètres découpées au microtome. Cependant, l'imagerie sur le MEB n'a donné aucun résultat malgré la couche de platine déposée en surface. Selon son opérateur, les électrons bombardés en

surface avaient de la difficulté à être conduit à l'extérieur de l'échantillon contaminant ainsi les résultats. Il était donc impossible d'aller vers de hautes résolutions, même en mode décélération d'électrons, de visualiser l'échelle nanométrique.

## CONCLUSION

Dans un monde où le réchauffement de la planète menace notre existence et où les cours du pétrole mènent les marchés boursiers, il serait tout à notre avantage de pouvoir réduire notre consommation de dérivé de combustibles fossiles. Les nanocomposites à renforts organiques pourraient permettre une telle réduction. En combinant des propriétés à l'échelle nanoscopique exceptionnelle avec le caractère naturel des argiles par exemple, il serait possible de produire un matériau qui nécessiterait une quantité plus faible en thermoplastique puisque les propriétés mécaniques spécifiques sont en théorie plus élevées. Cependant, la dispersion des particules reste, selon la littérature, une problématique d'actualité lorsque la polarité de la matrice est faible voir nulle comme dans le cas des polymères de type polyoléfine.

Il fut émis comme hypothèse qu'en contrôlant les caractéristiques de fabrication ainsi qu'en permettant une affinité entre les chaînes de polymère et la surface des plaquettes d'argile, il serait possible de produire un nanocomposite ayant des propriétés en traction supérieures au LLDPE.

L'objectif de cette étude était de déterminer les grandes lignes qui dictent la production de nanocomposites thermoplastiques ayant des renforts d'argile. Pour ce faire, il fut tenté de cibler les paramètres de mélange par extrusion influents ainsi que l'impact qu'aurait l'ajout de différentes concentrations des composants sur les propriétés en traction des échantillons normalisés de nanocomposites. Les conclusions qui suivent ont été tirées :

### 1. En fonction des besoins:

- Une faible teneur en argile permet d'améliorer les propriétés limites des résines polyoléfines.
  - La nano structure révélée par la DRX semble plus exfoliée et/ou intercalée.

- Une bonne adhésion entre les nano renforts et les chaînes de PEBDL en est l'origine.
  - Le rapport de longueur théorique plus élevé augmente le transfert de charge vers les renforts.
  - Une teneur plus élevée en argile permet d'améliorer les propriétés élastiques des matrices de type polyoléfin.
2. Processus de fabrication optimale offrant un bon équilibre entre résistance et rigidité:
    - Il permettrait une réduction de la matière première d'environ 12%.
      - 150 TPM.
      - 1.2 Kgh (couple d'extrusion moyen).
      - Température d'extrusion de 170°C.
      - Teneur en agent couplant M603 de 2% massique.
      - Teneur en argile de 3% massique.
  3. Cette technique pourrait devenir industriellement viable:
    - Utilisation du mélange maître facilite et sécurise la production.
    - Le mélange par extrusion permettrait d'augmenter la cadence de production.
  4. Quantification de la nano structure:
    - La technique d'analyse par la DRX doit être optimisée.
    - La DRX ne peut pas être utilisée seule.
  5. La microstructure cristalline est influente et représente un paramètre à optimiser.

En regard de l'ensemble des résultats, il fut possible de valider l'hypothèse stipulant que l'ajout d'argile correctement dispersé à une matrice thermoplastique appartenant à la classe de polyoléfine permettait d'augmenter les propriétés mécaniques en traction des dits nanocomposites. Dans l'attente de composites ne faisant appel à aucune source de pétrole dans la composition de sa matrice, les renforts provenant de matière naturelle et renouvelable permettent de produire des matériaux plus résistants et pourraient permettre de réduire notre consommation à l'échelle planétaire des produits dérivés du pétrole.

## RECOMMANDATIONS

Ces dernières années ont été riches en développement de nanocomposites. Passant par une multitude de combinaisons, les efforts de recherche dans ce domaine n'ont cessé d'augmenter faisant apparaître de nouvelles méthodes tout aussi prometteuses les unes que les autres. À l'égard des résultats obtenus dans cette étude, les points suivants devraient être développés :

1. Optimisation de la microstructure :
  - La caractérisation de la cristallisation en fonction de diverses nano structures devrait être effectuée.
2. Obtention d'une nano structure exfoliée complètement par :
  - Extrusion assistée par ultrason (montage proposé par (Swain et Isayev, 2006)).
  - Optimisation de l'extrudeur.
    - Tester d'autre type d'agent couplant telle le LLDPE-g-MA, polyéthylène Oxydé (OPE), etc.
3. Vérifier l'influence de la concentration en agent couplant en fonction de la teneur en argile.
4. La visualisation la nano structure des nanocomposites argileux à l'aide de la microscopie électronique permettrait de :
  - Quantifier l'état d'exfoliation.
  - Évaluer le rapport des longueurs réel.

## **ANNEXE I**

### **PROPRIÉTÉS MÉCAIQUES SELON ASTM D-638**

Tableau-A I-1 Première partie de la liste des résultats de traction

Paramètres observés	Plaque de compression	Contrainte à la rupture (Su)				Élongation à la rupture (ε)				Module élastique (E)				Contrainte à l'écoulement (Sy)			
		[Mpa]	x [Mpa]	σ [Mpa]	CV [%]	[mm/mm]	x [mm/mm]	σ [%]	CV [%]	[Mpa]	x [Mpa]	σ [Mpa]	CV [%]	[Mpa]	x [Mpa]	σ [Mpa]	CV [%]
Débit d'entrée	1	29,2	29,9	1,8	6,1	620,7	630,2	42,6	6,8	227,1	219,4	6,9	3,1	11,9	11,8	0,2	1,3
		27,1				562,4				216,3				11,9			
		30,5				638,8				209,7				11,6			
		31,2				656,4				219,2				12,0			
		31,6				672,7				224,6				11,9			
	2	30,0	32,4	1,9	5,8	808,4	723,6	72,2	10,0	206,1	209,5	8,8	4,2	11,8	11,7	0,1	1,0
		34,6				715,5				222,2				11,6			
		32,3				723,6				209,5				11,7			
		32,4				737,4				202,1				11,6			
		32,5				723,6				209,5				11,7			
	3	31,5	32,2	1,4	4,2	736,3	726,6	40,0	5,5	218,8	220,2	8,0	3,6	11,5	11,7	0,2	1,5
		32,3				728,0				216,9				11,7			
		34,1				769,2				213,5				11,8			
		31,0				672,8				231,7				11,8			
		32,2				726,5				220,2				11,7			
teneur en agent couplant/ + température	4	33,9	32,8	2,3	7,1	721,0	667,0	59,8	9,0	195,1	232,5	24,2	10,4	12,2	12,7	0,4	3,0
		32,4				658,6				227,8				12,5			
		34,8				692,7				257,5				13,1			
		32,0				567,7				232,0				12,9			
		34,1				694,9				250,0				13,0			
	5	31,1	31,2	1,1	3,5	656,3	648,9	25,9	4,0	228,6	237,3	6,2	2,6	12,3	12,5	0,2	1,4
		32,1				671,4				240,2				12,7			
		32,4				673,5				233,1				12,6			
		30,5				625,9				243,3				12,6			
		29,8				617,5				241,2				12,3			
	6	32,6	31,5	1,3	4,3	697,0	657,5	36,8	5,6	224,5	226,0	3,9	1,7	12,0	12,2	0,1	1,0
		32,4				668,7				221,6				12,2			
		32,3				682,8				223,8				12,3			
		30,5				629,0				230,0				12,3			
		29,6				609,9				230,2				12,4			
	7	30,2	32,6	2,1	6,4	603,7	694,2	80,8	11,6	242,1	243,5	4,3	1,7	12,7	12,8	0,1	0,7
		33,3				719,7				240,1				12,9			
		34,2				759,2				248,3				12,7			
		*				*				*				*			
		*				*				*				*			
	8	36,1	35,7	1,0	2,7	797,9	764,6	39,7	5,2	236,8	241,1	4,0	1,7	12,5	13,0	0,4	3,4
		34,6				720,7				241,8				13,1			
		36,4				775,1				244,8				13,3			
		*				*				*				*			
		*				*				*				*			
	9	34,4	33,6	1,2	3,4	732,9	690,2	41,8	6,1	232,4	240,3	7,3	3,0	12,6	12,9	0,3	2,0
		34,2				688,4				246,7				13,1			
		32,3				649,3				241,7				13,0			
		*				*				*				*			
		*				*				*				*			
10	30,2	31,6	1,2	3,8	643,7	664,4	20,6	3,1	233,0	239,4	6,0	2,5	12,3	12,5	0,2	1,7	
	32,1				664,6				240,2				12,7				
	32,4				684,9				244,9				12,6				
	*				*				*				*				
	0,0				*				*				*				

Tableau-A I-2 Deuxième partie de la liste des résultats de traction

Paramètres observés	Plaque de compression	Contrainte à la rupture (Su)				Élongation à la rupture (ε)				Module élastique (E)				Contrainte à l'écoulement (Sy)			
		[Mpa]	x [Mpa]	σ [Mpa]	CV [%]	[mm/mm]	x [mm/mm]	σ [%]	CV [%]	[Mpa]	x [Mpa]	σ [Mpa]	CV [%]	[Mpa]	x [Mpa]	σ [Mpa]	CV [%]
Vitesse d'extrusion	11	32,0	32,5	1,3	4,0	690,2	686,5	19,7	12,4	228,4	228,5	6,8	3,0	12,2	12,4	0,3	2,5
		30,5				656,4				220,3				12,0			
		33,8				711,6				224,5				12,6			
		33,3				688,9				230,9				12,6			
		32,8				685,3				238,3				12,7			
	12	26,3	30,8	2,6	8,4	529,8	629,4	58,6	9,3	257,0	243,6	7,7	3,1	12,8	12,9	0,2	1,7
		32,6				675,8				241,5				13,2			
		32,2				659,4				240,4				13,0			
		30,9				625,1				241,7				12,8			
		31,8				656,8				237,5				12,6			
Teneur en argile	13	26,3	29,2	2,1	7,3	518,4	571,7	42,9	7,5	357,9	342,1	14,1	4,1	15,3	14,4	0,5	3,5
		31,1				614,5				332,7				14,1			
		27,6				535,2				325,0				14,1			
		29,9				584,0				340,5				14,0			
		30,9				606,3				354,7				14,3			
	14	26,4	27,1	1,2	4,6	547,9	549,5	18,4	3,3	388,8	380,2	20,3	5,3	14,5	14,8	0,3	1,8
		27,2				555,9				380,9				14,8			
		25,8				526,7				376,5				14,7			
		27,8				551,8				354,1				15,0			
		28,5				571,5				401,7				15,0			
	15	26,9	25,2	2,2	8,6	541,6	510,0	52,2	10,2	430,7	412,4	38,1	9,2	17,3	15,8	0,9	5,7
		21,4				417,1				469,4				15,9			
		25,8				529,7				401,1				15,4			
		25,7				530,9				377,2				15,3			
		26,0				530,8				383,4				15,1			
2 <sup>e</sup> passes d'extrusion	16	29,0	28,7	2,2	7,5	567,5	52,2	10,2	0,0	319,7	333,8	15,7	4,7	13,8	14,2	0,4	2,9
		30,5				588,4				331,4				14,2			
		29,9				582,4				332,4				14,6			
		25,0				482,9				360,3				14,6			
		28,7				561,3				333,8				14,2			

Tableau-A I-3 Troisième partie de la liste des résultats de traction

Paramètres observés	Plaque de compression	Contrainte à la rupture (Su)				Élongation à la rupture (ε)				Module élastique (E)				Contrainte à l'écoulement (Sy)			
		[Mpa]	$\bar{x}$ [Mpa]	$\sigma$ [Mpa]	CV [%]	[mm/mm]	$\bar{x}$ [mm/mm]	$\sigma$ [%]	CV [%]	[Mpa]	$\bar{x}$ [Mpa]	$\sigma$ [Mpa]	CV [%]	[Mpa]	$\bar{x}$ [Mpa]	$\sigma$ [Mpa]	CV [%]
Masse molaire	17	31,5	31,9	0,7	2,3	698,9	697,6	33,3	4,8	173,6	175,5	6,6	3,8	11,2	11,3	0,1	0,5
		32,1				693,8				187,0				11,3			
		32,9				741,4				174,1				11,3			
		31,0				648,2				171,9				11,3			
		32,2				705,9				170,7				11,2			
	18	36,2	37,9	2,3	6,0	746,9	765,4	32,3	4,2	166,3	164,3	14,1	8,6	12,0	12,0	0,1	0,1
		38,9				783,8				171,4				12,2			
		35,0				720,4				183,1				12,1			
		38,5				773,4				151,4				11,9			
		40,7				802,8				149,5				11,9			
	19	34,5	33,7	4,0	11,9	682,1	670,2	102,9	15,4	199,1	209,8	26,2	12,5	12,4	12,5	0,2	1,3
		37,0				771,6				204,7				12,4			
		26,7				497,3				255,2				12,6			
		34,8				688,3				202,7				12,3			
		35,4				711,5				187,6				12,7			
Taux de refroidissement	20	35,4	35,5	1,5	4,1	774,6	779,7	41,1	5,3	205,9	198,0	9,7	4,9	12,4	12,5	0,2	1,4
		35,4				795,5				196,9				12,6			
		33,5				720,1				182,5				12,2			
		35,7				774,6				206,5				12,6			
		37,6				833,7				198,2				12,5			
		31,8				658,6				229,9				12,3			
Pression de consolidation	21	33,2	33,7	1,5	4,5	680,2	707,5	50,5	7,1	224,4	217,0	10,1	4,7	12,6	12,7	0,3	2,1
		33,1				675,3				204,5				12,9			
		35,3				752,9				213,4				13,0			
		35,2				770,5				212,8				12,6			
		27,6				572,0				315,0				13,3			
Agent couplant/teneur en argile	22	23,6	26,1	1,5	5,8	482,3	539,1	33,7	6,2	354,0	325,3	17,5	5,4	13,2	13,4	0,1	0,8
		26,2				544,0				329,9				13,4			
		26,4				545,8				315,7				13,5			
		26,9				551,5				311,9				13,4			
		27,6				572,0				315,0				13,3			

## BIBLIOGRAPHIE

- Aalaie, J., G. Khanbabaie, A. R. Khoshniyat et A. Rahmatpour. 2007. « Study on steady shear, morphology and mechanical behavior of nanocomposites based on polyamide 6 ». *Journal of Macromolecular Science - Physics*, vol. B46, n° 2, p. 305-16.
- ASM International. Handbook Committee. 2002. *ASM handbooks online [ressource électronique]*. Coll. « ASM materials information ». Materials Park, OH: ASM International.
- ASTM International, American Society for Testing and Materials. 2008a. *Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets*. Norme internationale, ASTM D 4703-7. West Conshohocken, PA (É.-U.): ASTM International, 12 p.
- Azizi Samir, My Ahmed Said, Fannie Alloin et Alain Dufresne. 2005. « Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field ». *Biomacromolecules*, vol. 6, n° 2, p. 612-626.
- Bafna, A., G. Beaucage, F. Mirabella et S. Mehta. 2003. « 3D hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films ». *Polymer*, vol. 44, n° Copyright 2003, IEE, p. 1103-15.
- Balasuriya, P. W., L. Ye, Y. W. Mai et J. Wu. 2002. « Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. II. Interface modification ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, n° 12, p. 2505-2521.
- Bathias, Claude, et Claude Wolff. 2005. *Matériaux composites*. Coll. « Technique et ingénierie. Série Mécanique et matériaux ». Paris: Dunod, xiii, 417 p. p.
- Chen, B., et J. R. G. Evans. 2005. « X-ray diffraction studies and phase volume determinations in poly(ethylene glycol)-montmorillonite nanocomposites ». *Polymer International*, vol. 54, n° Copyright 2005, IEE, p. 807-13.
- Chu, David, Quang Nguyen et Donald G. Baird. 2007. « Effect of matrix molecular weight on the dispersion of nanoclay in unmodified high density polyethylene ». *Polymer Composites*, vol. 28, n° 4, p. 499-511.
- Dolgovskij, Michail K., Paula D. Fasulo, Frederic Lortie, Christopher W. Macosko, Robert A. Ottaviani et William R. Rodgers. 2003. « Effect of mixer type on exfoliation of polypropylene nanocomposites ». In. Vol. 2, p. 2255-2259. Coll. « Annual Technical

Conference - ANTEC, Conference Proceedings ». Nashville, TN, United states: Society of Plastics Engineers.

- Durmus, A., A. Kasgoz et C. W. Macosko. 2007. « Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology ». *Polymer*, vol. 48, n° Copyright 2008, The Institution of Engineering and Technology, p. 4492-502.
- Etelaaho, P., K. Nevalainen, R. Suihkonen, J. Vuorinen et P. Jarvela. 2009. « Effects of two different maleic anhydride-modified adhesion promoters (PP-g-MA) on the structure and mechanical properties of nanofilled polyolefins ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, n° Copyright 2010, The Institution of Engineering and Technology, p. 978-92.
- Fornes, T. D., et D. R. Paul. 2003. « Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories ». *Polymer*, vol. 44, n° Copyright 2004, IEE, p. 4993-5013.
- Fornes, T. D., P. J. Yoon, H. Keskkula et D. R. Paul. 2001. « Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight ». *Polymer*, vol. 42, n° Compendex, p. 9929-9940.
- Giles, Harold F. Jr.; Wagner, John R. Jr.; Mount, Eldridge, M. 2005. « The Definitive Processing Guide and Handbook. ». William Andrew Publishing/Plastics Design Library.  
<[http://knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1176&VerticalID=0](http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1176&VerticalID=0)>.
- Godinho, J. S., A. Cunha et R. J. Crawford. 2000. « Influence of thermomechanical conditions on structure development and mechanical properties of polyethylene mouldings produced using different moulding methods ». *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 29, n° Compendex, p. 316-328.
- Hassan-Nejad, Mehdi, Johannes Ganster, Andreas Bohn, Manfred Pinnow et Bert Volkert. 2009. « Bio-based nanocomposites of cellulose acetate and nano-clay with superior mechanical Properties ». *Macromolecular Symposia*, vol. 280, n° Compendex, p. 123-129.
- Hetzer, Max, et Daniel De Kee. 2008. « Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review ». *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, n° 10, p. 1083-1093.
- Hotta, S., et D. R. Paul. 2004. « Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays ». *Polymer*, vol. 45, n° Compendex, p. 7639-7654.

- Lertwimolnun, W., et B. Vergnes. 2005. « Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix ». *Polymer*, vol. 46, n° 10, p. 3462-71.
- Liu, J., W. J. Boo, A. Clearfield et H. J. Sue. 2006. « Intercalation and exfoliation: A review on morphology of polymer nanocomposites reinforced by inorganic layer structures ». *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 21, n° 2, p. 143-151.
- M. Giraldi, A. L. F., M. T. M. Bizarria, A. A. Silva, J. I. Velasco, M. A. d'vila et L. H. I. Mei. 2008. « Effects of extrusion conditions on the properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/nanoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, n° Copyright 2008, The Institution of Engineering and Technology, p. 2252-9.
- M.Mehrabzadeh, M. R. Kamal et V. Mollet. 2003. « Synthesis and Characterization of High Density Polyethylene Clay Nanocomposites ». In *ANTEC 2003 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 2: Materials* (Nashville, May 4-8, 2003), sous la dir. de Engineers, Society of Plastics. en ligne. Vol. 2, p. 2260-2264. Society of Plastics Engineers. Consulté le 4 avril 2009.
- Maiti, Pralay, Pham Hoai Nam, Masami Okamoto, Naoki Hasegawa et Arimitsu Usuki. 2002. « Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites ». *Macromolecules*, vol. 35, n° Compendex, p. 2042-2049.
- McCrum, N. G. 1997. *Principles of polymer engineering*, 2nd ed.. . Oxford, New York: Oxford University Press.
- Moeck, P. 2004. « X-RAY DIFFRACTION ». In *Office of Information Technologies*. En ligne. <<http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>>. Consulté le 2011-08-01.
- Pavlidou, S., et C. D. Papaspyrides. 2008. « A review on polymer-layered silicate nanocomposites ». *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, n° 12, p. 1119-1198.
- Peltola, P., E. Valipakka, J. Vuorinen, S. Syrjala et K. Hanhi. 2006. « Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites ». *Polymer Engineering and Science*, vol. 46, n° 8, p. 995-1000.
- Phang, In Yee, Tianxi Liu, Ashiq Mohamed, Kumari Paallathadka Pramoda, Ling Chen, Lu Shen, Shue Yin Chow, Chaobin He, Xuehong Lu et Xiao Hu. 2005. « Morphology,

- thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding ». *Polymer International*, vol. 54, n° Compendex, p. 456-464.
- Renner, Karoly, Sven Henning, Janos Moczo, Min Soo Yang, Hyoung Jin Choi et Bela Pukanszky. 2007. « Micromechanical deformation processes in PA/layered silicate nanocomposites: Correlation of structure and properties ». *Polymer Engineering and Science*, vol. 47, n° Compendex, p. 1235-1245.
- Rosato, Dominick V., Donald V. Rosato et Matthew V. Rosato. 2004. *Plastic product material and process selection handbook*. Kidlington, Oxford, UK ; New York, USA: Elsevier, xxxiv, 618 p. p.  
 <<http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0668/2004040457-d.html>  
<http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0617/2004040457-t.html>>.
- Ryu, Sung Hun, et Young-Wook Chang. 2005. « Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite ». *Polymer Bulletin*, vol. 55, n° 5, p. 385-392.
- Samyn, Fabienne, Serge Bourbigot, Charafeddine Jama, Severine Bellayer, Shonali Nazare, Richard Hull, Alberto Fina, Andrea Castrovinci et Giovanni Camino. 2008. « Characterisation of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites ». *European Polymer Journal*, vol. 44, n° 6, p. 1631-1641.
- Smart, G., B. K. Kandola, A. R. Horrocks, S. Nazare et D. Marney. 2008. « Polypropylene fibers containing dispersed clays having improved fire performance. Part II: characterization of fibers and fabrics from PP-nanoclay blends ». *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n° 6, p. 658-70.
- Stoeffler, Karen, Pierre G. Lafleur et Johanne Denault. 2008a. « The effect of clay dispersion on the properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/ montmorillonite nanocomposites ». *Polymer Engineering and Science*, vol. 48, n° 12, p. 2459-2473.
- Stoeffler, Karen, Pierre G. Lafleur et Johanne Denault. 2008b. « Effect of intercalating agents on clay dispersion and thermal properties in polyethylene/ montmorillonite nanocomposites ». *Polymer Engineering and Science*, vol. 48, n° Compendex, p. 1449-1466.
- Stoeffler, Karen, Pierre G. Lafleur, Florence Perrin-Sarazin, Martin N. Bureau et Johanne Denault. 2011. « Micro-mechanisms of deformation in polyethylene/clay micro- and nanocomposites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, n° Compendex, p. 916-927.

- Swain, Sarat K., et Avraam I. Isayev. 2006. « Ultrasonic assisted extrusion of HDPE/clay nanocomposites ». In. Vol. 2, p. 923-927. Coll. « Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings ». Charlotte, NC, United states: Society of Plastics Engineers.
- Ton-That, M. T., W. Leelapornpisit, L. A. Utracki, F. Perrin-Sarazin, J. Denault, K. C. Cole et M. N. Bureau. 2006. « Effect of crystallization on intercalation of clay- polyolefin nanocomposites and their performance ». *Polymer Engineering and Science*, vol. 46, n° Copyright 2007, The Institution of Engineering and Technology, p. 1085-93.
- Uddin, Faheem. 2008. « Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals ». *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 39, n° 12, p. 2804-2814.
- Vaia, Richard A., et Emmanuel P. Giannelis. 1997. « Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment ». *Macromolecules*, vol. 30, n° Compendex, p. 8000-8009.
- Vaxman, Anita, Gershon Lidor, Rotem Shalom, Moshe Narkis, Arnon Siegmann et Aliza Tzur. 2003. « Polypropylene/clay nanocomposites: Characterization and interpretation of structure - Property relationships ». In. Vol. 2, p. 1357-1361. Coll. « Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings ». Nashville, TN, United states: Society of Plastics Engineers.
- VERMOGEN, A. 2006. « Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. ». 3272901, France -- Lyon, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 200 p. <[http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/38/69/PDF/These\\_AVERMOGEN.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/17/38/69/PDF/These_AVERMOGEN.pdf)>.
- Vermogen, A., E. Picard, M. L. Milan, K. Masenelli-Varlot, J. Duchet, G. Vigier, E. Espuche et J. F. Gerard. 2008. « Assessing crystalline lamellae orientation impact on the properties of semi-crystalline polymer-clay nanocomposites ». *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)*, vol. 46, n° Copyright 2008, The Institution of Engineering and Technology, p. 1966-75.
- Zhu, Linjie, K. A. Narh et Xiaozheng Geng. 2001. « Modeling of particle-dispersed melting mechanism and its application in corotating twin-screw extrusion ». *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 39, n° Compendex, p. 2461-2468.